

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM : PARS CHEMICA, MINERALOGICA
ET PHYSICA

CURANT: P. FRÖHLICH, Á. KISS ET ZS. SZENTPÉTERY

ACTA CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA

TOMUS VII.
FASC. 3.



S Z E G E D, 1 9 4 0

UNIVERSITATE LITTERARUM REGIA HUNGARICA FRANCISCO-JOSEPHINA
FUNDOQUE ROTHERMEREIANO ADIUVANTIBUS EDIDIT
SODALITAS AMICORUM UNIVERSITATIS

A SZEGEDI EGYETEM KÖZLEMÉNYEI

A TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY ÁSVÁNYTANI, KÉMIAI ÉS FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI
SZERKESZTI FRÖHLICH PÁL, KISS ÁRPÁD ÉS SZENTPÉTERY ZSIGMOND

A C T A CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA

VII. KÖTET
3. FÜZET

0

S Z E G E D, 1 9 4 0

A M. KIR. FERENC JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM ES A ROTHERMERE-ALAP TÁMOGATÁSÁVAL KIADJA
A M. KIR. FERENC JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM
BARÁTAIÁK EGYESÜLETE

Über den Pyroxenit von Szarvaskő.

(Bükkgebirge, Ungarn.)

Mit Tafeln IV—VIII.

Von: S. v. SZENTPÉTERY (Szeged).

In den letzteren Jahren studierte ich eingehend die ultrabasischen Eruptivgesteine der Gegend von Szarvaskő. Im Laufe der Untersuchungen fiel mir der große Titansäureinhalt der von hier stammenden Hornblendediagite auf (15 p. 88). Es tauchte jener Gedanke auf, daß diese ungewöhnliche Menge vielleicht nur eine lokale Erscheinung ist, welche sich nur auf die Sammelorte beschränkt, also auf sämtliche Szarvaskőer Pyroxenite nicht charakteristisch ist. Ebenso wenig ist es charakteristisch, wie der ebenfalls große Ti-Gehalt manches Peridotits und Hornblendits von Majorlápá auf die übrigen Peridotite und Hornblendite von Szarvaskő. (13. p. 16).

Die Resultate meiner behufs Klärung der Verhältnisse notwendig gewordenen Forschungen habe ich bereits im Herbst des Jahres 1938 zusammengestellt, aber unmittelbar nachher bot sich eine glückliche Gelegenheit, an Ort und Stelle neues Untersuchungsmaterial zu sammeln und die Erze der Gesteine auch mit einem einfachen Metallmikroskop zu untersuchen. So kann ich jetzt die sich auf die Pyroxenite beziehenden Untersuchungsergebnisse mit diesen Daten ergänzt vorzeigen.

Die wichtigste Vorkommensstelle des Pyroxenits ist südlich von Szarvaskő der Kecskéfark genannte Waldteil des Zsindeloromberges (in neuerer Zeit wird er auch Vaskányaberg genannt), zwischen den Majorlápá und Határlápá genannten Wassergräben. Hier befindet sich der alte Grubenstollen, der Kecskéfarker oder Vaskapuer Stollen, neuerdings nennt man ihn auch Denevérstollen.

In neuester Zeit hat sich ALADÁR VENDL mit der geologischen Lage des hiesigen eruptiven Körpers beschäftigt und in seinem auch mit Daten einiger Tiefbohrungen unterstützten geologischen Profile ein ganz klares Bild davon gegeben (18). Seine Forschungen haben unter anderen auch jene Meinung bestärkt, daß die hier vorkommenden Ultrabasite randliche Differentiationsprodukte sind, welche sich auch schlierig ausgebildet haben. Teilweise aber stellte VENDL in ganz neueres Licht unsere Kenntnisse, welche sich auf die Größe und sich auf die dem Gabbro gegenüber eingenommene Lage des an Eisenerz reichen Ultrabasitteles beziehen. Er hat auch das nachgewiesen, daß die Ultrabasitmasse nicht nur ein randliches, sondern auch ein oberes Spaltungsprodukt ist. Die Masse hat also nach VENDL keinen gravitativen (schweredifferentiativen) Ursprung.

Auf Grund meiner bisherigen Forschungen ist auch sicher, daß im ultrabasischen Teile die verschiedenen Arten des Peridotits vorherrschen: der Wehrlit, Diallagperidotit, Dunit usw. In der Masse dieser, mit ihnen in engster Verbindung und stufenweisen Übergängen erscheint sowohl der Pyroxenit, als auch der Hornblendit, aber immer nur an kleineren Stellen, sehr untergeordnet. Ein ebensolcher Pyroxenit kommt auch im mit dem nördlichen Nebenschlag des Stollens aufgeschlossenen Teile des Berges vor, wie auch in einzelnen der über dem Stollen vertieften Schürfungsruben. Die Vorkommensverhältnisse im Stollen habe ich schon detailliert besprochen (15), deswegen behandle ich jetzt diese nicht.

In den ultrabasischen Schlieren der Majorlápa (um 180 m und 197 m) neben den herrschenden Peridotitarten kommt auch solcher Pyroxenit vor, welcher stufenförmig in Gabbro übergeht (15. p. 58). In den Grenzzonen einzelner Schliere des Uj-határtales finden sich ebenfalls pyroxenitische Teile, die in Hornblendit übergehen. In Gabbro überführende Pyroxenite habe ich an mehreren Stellen auch in den höheren Lagen der tiefen Aufschlüsse des Baches gefunden.

Unter den Pyroxeniten von Szarvaskő kann man solche reine Typen, wie bei den Peridotiten, aber besonders bei den Majorlápaer Hornblenditen häufig sind, selten finden, aber es gibt auch wenigen solch reinen Typus, wie man z. B. in Steiermark in der Gegend von Kraubath (Mitterberg) finden kann.

In dem Jahre hindurch gesammelten Material kann man doch bestimmte Typen feststellen, auf welche man die immer herrschenden Abarten zurückführen kann, obwohl bei der Feststellung der Letzteren oft eine größere oder kleinere Unsicherheit besteht.

Was die Benennung selbst betrifft, darauf muß ich erwähnen, daß in jedem Pyroxenit unter den Pyroxenen der Diallag vorherrscht, deshalb könnte man diese mit Recht auch Diallagite nennen. Aber in Betracht darauf, daß auch andere Pyroxene (Bronzit, Augit, Diopsid usw.) vorkommen, manchmal auch in ziemlichen Mengen, entspricht besser der Name Pyroxenit als zusammenfassende Benennung.

Zwischen den einzelnen Pyroxenitarten gibt es jeden denkbaren Übergang, aber sie gehen sowohl in Gabbro als auch in Hornblendit und in Peridotit über. Der Übergang ist gegen den Letzteren viel schneller. Sehr rasch ist der Übergang zwischen 15—17.2 m des Stollens, dann zwischen 21—21.75 m und an Erz reichen 25—26.7 m Abschnitten, von wo auf Grund der 5 cm-weise erfolgten Untersuchung viele Übergangsarten sowohl des Pyroxenits, als auch des Peridotits und des Hornblendits gesammelt habe. Etwas ähnlich scheinen die hiesigen Verhältnisse zu jenen, welche VÄYRYNEN aus der Gegend von Petsamo, Finnland beschreibt (16. p. 77), wo der Pyroxenit immer sehr schnell in den Peridotit (Serpentin) übergeht, und es ist interessant, daß er in Gabbro nur langsam übergeht, so daß ein Teil des Gabbro feldspatführender Pyroxenit genannt werden kann, geradeso wie hier in der Majorlâpa.

So ist es ganz natürlich, daß man die einzelnen Pyroxenitarten von einander nicht starr abgrenzen kann. Aber auch in der Natur kann man diese nicht so pünktlich absondern, wie an mehreren Stellen die Hornblendite.

Mineralische Zusammensetzung. Diese betreffend weise ich auf die bezüglichen Angaben der über die Szarvasköer titaneisenerzhältigen Gesteine geschriebenen Mitteilung (15), wo ich dies im allgemeinen bereits mitgeteilt habe. Hier bespreche ich nur einzelne Eigenschaften ausführlicher, auch die neuesten Untersuchungsergebnisse hineinziehend.

Die Korngröße der Pyroxenite ist nach den verschiedenen Fundstellen sehr verschieden. Im allgemeinen sind sie

nicht grobkörnig, die meisten sind 4–6 mm-ig. Von ihren Gemengteilen sind die größten: die Hornblende, der Diallag und der Bronzit; der Olivin ist im Durchschnitt viel kleiner, das Erz ist gleich mit dem Olivin, meistens noch kleiner. Aber es gibt auch grobkörnige Pyroxenite, so beim 14·75 m, 15–16 m-igen Abschnitten usw. des Stollens, wo der Diallag und die Hornblende auch die Größe von 2 cm erreicht, ebenso auch an einzelnen Stellen des Ujhatártales.

Die Form des *Diallag* ist xenomorph, nur dort ist er etwas besser geformt, wo er mit separatstehender Hornblende in Berührung ist. Die braune Hornblende verwebt sich meist mit ihm. Die Verwebung ist eine solche, daß der Grund der Diallag ist, an dessen hauptsächlich äußeren Teilen die ganz unregelmäßigen Hornblendeteile sich finden, welche manchmal im ganzen Diallagkristall gleich orientiert sind. Manchmal aber verwebt sich ein einzelnes Hornblendekorn mit mehreren Diallagkristallen, so, daß die größeren Hornblendepartien außer den Diallag fallen, während im Diallag nur kleine unregelmäßige Hornblendelappchen vorkommen. Olivin und Erz durchweben den Diallag poikilitisch. Oft verwächst der Diallag lamellar mit Bronzit. Die Zwillingsbildung ist nicht häufig, auch dann sind hauptsächlich nur doppelte Zwillinge nach (100), nur selten kommen polysynthetische Zwillinge mit vielen dünnen Individuen vor. Von den Einschlüssen lagern sich die Ilmenitfäufelchen manchmal nachweisbar in der Richtung der Basisfläche (001).

Von den optischen Eigenschaften des Diallag erwähne ich, daß er in frischem Zustande sehr blaß braun, licht bräunlichgelb, die häufigsten Werte seiner Brechungsexponente auf Grund der neuesten Messungen sind: $n_\alpha = 1\cdot680$, $n_\beta = 1\cdot686$, $n_\gamma = 1\cdot704$. Der Mittelwert sämtlicher Messungen: $n_\alpha = 1\cdot683$, $n_\beta = 1\cdot690$, $n_\gamma = 1\cdot706$, $2V_\alpha = 59^\circ$, $n_\gamma : c = 41^\circ$ ist der Mittelwert. Die größte Doppelbrechung, die ich beobachtet habe, war 0·29.

Eine Diallagstruktur nicht zeigender und beinahe farbloser, manchmal sehr blaßgrüner *Diopsid* ist sehr wenig, um so mehr ist solcher, welcher eine etwas stärkere Farbe zeigt. Die Lichtbrechung des am blaßest gefärbten Diopsid war einigemale etwas schwächer, als die des Diallag, den Mittel-

wert betrachtet habe ich aber keinen Unterschied gefunden, weil auch stärker lichtbrechende vorkommen.

Der gemeine *Augit* ist ein häufiger Gemengteil, aber es ist immer wenig vorhanden. Seine Form ist stellenweise etwas besser, als die des *Diallag*, seine breiten prismatischen Durchschnitte sind hauptsächlich nur an den äußersten Rändern nicht ganz gerade und unversehrt. Dem *Olivin* und den Erzen gegenüber ist auch der *Augit* xenomorph. In den an Erz sehr reichen *Pyroxeniten* kommt es manchmal vor, daß der Erzhaufen automorphen *Augit* einschließt. Mit *Hornblende* verwebt er sich nur selten. Ziemlich häufig löscht er undulös aus, was aber meistens nicht auf *Katakklasis*, sondern auf ursprüngliche Ausbildung zurückgeführt werden kann. Optisch unterscheidet er sich vom *Diallag* hauptsächlich darin, daß er etwas stärker gefärbt ist. Der Mittelwert der Lichtbrechung: $n_\alpha = 1.689$, $n_\beta = 1.696$, $n_\gamma = 1.712$, aber es gibt auch solche, in welchen zwischen α und β nur 0.003 der Unterschied ist. Der Mittelwert von $2V_\gamma$ ist 61° , $n_\gamma : c = 48^\circ$. Selten ist der dem *Titanaugit* sich nähernde *Pyroxen*, welcher eine blaß violettbraune oder blaß violettrosa-Farbe besitzt und einen schwachen *Pleochroismus* zeigt: α = blaß gelblichbraun, β = blaßviolett, γ = hell violettbraun. Da das untersuchte Material nicht ganz günstig war, konnte ich jetzt nur soviel genau feststellen, daß die Längsfläche (010) nicht ganz auslöscht, das Maximum der Doppelbrechung ist 0.026 , $n_\gamma : c$ im Mittelwerte ist 46° .

Der *Bronzit* ist so ziemlich verbreitet, seine Kristalle nähern sich manchmal der automorphen Form, selten sind sie automorph, seine häufigsten breiten Lamellen sind aber ebenso xenomorph, wie die des *Diallag* und poikilitisch von den vielen Einschlüssen. Häufig verwächst er mit dem *Diallag*. In der zersetzenden Gesteinen besitzt er eine bronze Farbe und Schiller. Der frische *Bronzit* ist im Dünnschliff blaßbraun mit schwachen *Pleochroismus*: n_α und n_β = gelblichbraun, n_γ = blaßbraun mit grünlichem Anflug, Mittelwert des n_β 1.688 , seine größte Doppelbrechung war 0.010 . Reinen *Hypersphen* habe ich nicht gefunden, aber es gibt solchen *Pyroxen*, welcher sich diesem nähert: n_α = blaßrotbraun, licht rosafarben, n_β = blaß gelblichbraun, n_γ = graulichgrün, grünlichgrau, der Mittelwert von n_β ist 1.695 , seine größte Doppelbrechung

ist 0.012. Dieses hier seltene Mineral hat fast immer eine automorphe Form.

Der *Olivin* ist meist ein abgerundetes isometrisches Korn, manchmal ist er auch stark korrodiert. Seine Gestalt hat er manchmal selbst dem Ilmenit und dem Magnetit gegenüber behalten, trotz dem daß diese hie und da als Einschlüsse in ihm vorkommen. Von den seltenen Pyroxen- und Hornblende-einschlüssen kann man in mehreren Fällen nachweisen, daß sie sich in Korrosions-Eintiefungen befinden. Oft ist er zersprungen. In frischem Zustande ist er farblos oder sehr blaß grünlich-gelblich gefärbt, nur bei der Umwandlung bekommt er eine stärkere Farbe. Seine Brechungsexponente sind auf Grund der Mittelwerte meiner älteren und neueren Messungen: $n_\alpha = 1.674$, $n_\beta = 1.694$, $n_\gamma = 1.713$, $2V_\alpha = 89^\circ$. Die Werte der Brechungsexponente bewegen sich zwischen weiten Grenzen, die optische Achsenöffnung verändert sich kaum, doch habe ich paarmal auffallend kleine Achsenöffnung gefunden.

Die braune *Hornblende* ist ein ständiger Gemengteil, separatstehend oder mit dem Diallag parallel verwebt. Ihre Form ist die schlechteste zwischen den femischen Mineralien, ihre Körner sind im allgminen etwas größer als die der übrigen Mineralien. Die größten Körner sind in den an Hornblende sehr reichen Pyroxeniten zu finden. Ihre Farbe ist braun, in verschiedenen Nuancen, ihre Absorption ist die gewöhnliche. Der Pleochroismus der frischen Kristalle offenbart sich meistens in den verschiedenen Tiefen der braunen Farbe: n_α = hellbraun, manchmal mit einem gelblichen Schattierung, selten gelblichbraun, n_β = braun, n_γ = dunkelbraun, schwärzlichbraun, rotbraun. Die Werte der Brechungsexponente sind ziemlich veränderlich. Der Mittelwert meiner älteren und neueren Messungen: $n_\alpha = 1.662$, $n_\beta = 1.680$, $n_\gamma = 1.692$, $2V_\alpha = 80^\circ$, $n_\gamma:c = 12^\circ$, aber der Letztere verändert sich so (0° bis 14°), daß der Mittelwert nicht viel sagt. Am häufigsten ist 7° — 9° . Die übrigen Amphibolarten sind sekundär.

Der *Biotit* ist selten. Seine ausgefranzten kleinen Lamellen finden wir hauptsächlich mit Erzen zusammen. Die Farbe des frischen Biotits ist verschieden schattiertes braun, aber es gibt auch rotbraunen und gelblichbraunen. Der Pleochroismus und die Absorption ist normal, $2V_\alpha$ ist um 0° .

In den eigentlichen Pyroxeniten ist der *Plagioklas* nur sehr sporadisch, hier ist seine Art um Ab_{20} ; er spielt nur in den gabbroiden Pyroxeniten eine gewisse Rolle, wo er sich auch bis zum basischen Labrador (Ab_{40}) erhebt. Die nach Albit und Periklin-Gesetz fein verzwilligten Kristalle sind der Hornblende gegenüber immer, dem Pyroxen gegenüber selten, dem Olivin gegenüber niemals automorph. Ausser Mineralien enthalten sie auch Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse.

Die Untersuchung der Erze der Ultrabasite von Szarvaskő habe ich, wie ich es einmal (15) erwähnte, auf meinen Schüler: Dr. ALADÁR VIDACS betraut, der aber diese Arbeit bis jetzt noch nicht fortsetzen konnte. Da aber in neuerer Zeit Prof. A. VENDL die Erze der hiesigen Wehrlite betreffend schon Beobachtungen veröffentlichte: 17, (ja sogar im vergangenen Jahre in der Ung. Akademie d. Wiss. die sich hierauf beziehende Arbeit von Dr. FRANZ PAPP vorzeigte, dessen Resultate ich aber nur aus der Mitteilung VENDL's kenne), habe ich es für notwendig gehalten, daß ich unter diesen Umständen auch mich selbst wenigstens mit den Erzen der Pyroxenite beschäftige, bis diese Dr. VIDACS oder ein anderer meiner Schüler oder vielleicht ich selbst es detailliert aufarbeiten kann. Auf Grund meiner bisherigen Untersuchungen kann ich auch jetzt schon feststellen, daß die Bestimmungen von A. VENDL den Ilmenit- und Magnetit-Inhalt der Wehrlite betreffend (17. p. 604) auch ganz gut auf die identischen Erze der Pyroxenite passen.

In den Pyroxeniten spielen der *Ilmenit*, *Magnetit*, *Hämatit*, *Limonit* und mehrerlei *Sulfiderze* eine Rolle. Mit den Sulfiderzen aber habe ich mich jetzt nicht näher befaßt, das habe ich infolge ungenügender Präparate für später aufgehoben.

Die Verteilung der Erze ist sehr unregelmäßig, hie und da ist viel, anderswo wenig davon vorhanden, mancherorts bilden sie größere Gruppen, unregelmäßige Aggregate. Unter Ihnen ist der Ilmenit und der Magnetit vorherrschend, der Hämatit und der Limonit ist nur stellenweise erwähnenswert, hauptsächlich in den mehr-minder zersetzten Gesteinen. So auch die Sulfiderze, deren Menge auch dort, wo sie überhaupt vorkommen, gewöhnlich minimal ist, sie kommen eher in einzelnen abgesonderten Schnüren und in vererzten Gesteinsteilen vor.

Das quantitative Verhältnis der beiden Haupterze zu einander ist im großen ganzen so, wie es VENDL in den Wehr-liten feststellte: meistens herrscht der Ilmenit. Es gibt solche Gesteine, in welchen der Ilmenit eine mehrfach größere Menge besitzt, das ist aber ein überaus seltener Fall, daß die Menge des Magnetit ein wenig mehr ist.

Der größte Teil des Ilmenit und des Magnetit ist abgerundetes Körnchen, es sind aber auch scharf automorphe und auch ganz xenomorphe. Dem Olivin gegenüber sind sie manchmal xenomorph. In größeren Erzhaufen haben sie manchmal eine eckige Pflasterstruktur. Der Ilmenit umwächst manchmal den Magnetit, aber auch für das entgegengesetzte gibt es Beispiele. Die Größe der einzelnen Körner ändert sich von μ bis 1.5 mm. Besonders groß sind die länglichen Ilmenitlamellen. In einzelnen Gesteinen sind die Körner im allgemeinen klein, hier sind aber auch immer um vieles größere zu finden. Anderorts sind die Erzkörner einheitlich größer. Ihre Einschlüsse sind hauptsächlich Olivin, Spinell und sehr selten ein rundliches Sulfiderz. Der Magnetit ist selten, der Ilmenit ist etwas häufiger Zwilling. Die Zwillingslamellen des Ilmenit sind zuweilen sehr fein, manchmal sind sie wenige, manchmal sind sie zahlreich, von verschiedener Dicke, aber es sind auch aus breiten Individuen bestehende Zwillinge. Es kommt auch Zwillingsgitter nach den Rhomboëderflächen vor.

Die auch von A. VENDL erwähnte langsame Abkühlung (18. p. 600) des Szarvasköer ultrabasischen Magmateiles hat das hervorgebracht, daß der größte Teil der Substanz des Ilmenit und Magnetit in abgesonderten Kristallen erstarrt ist. Auf Grund der optischen Untersuchungen und chemischen Experimenten kann man aber darauf folgern, daß die Trennung der Substanz der zwei Erze doch nicht ganz vollständig war, im Ilmenit (wenigstens in manchem Ilmenit) verblieb ein wenig Magnetitteil, in manchem Magnetit gleichfalls ein wenig Ilmenitteil.

Die Farbe des Magnetit ist graulichweiß, ganz hellgrau, grau und bräunlichgrau, selten mit einer blaß rosafarbener Schattierung. Der Ilmenit ist sowohl in der Luft, als auch in Öl bräunlichgrau oder rosagrau, seine Farbe von der des Magnetit kann man noch am besten mittels Ölimersion unterscheiden.

Auch so nicht immer. In Beziehung auf das Reflexionsvermögen bekam ich mit Photometerokular keine ganz beruhigenden Ergebnisse. Die gewonnenen R-Werte überschreiten die Magnetit-Ilmenit Grenzwerte zwar nicht, doch binnen diesen verändern sie sich beständig und übergehen in einander. Die Ursache dessen kann sowohl eine Schwäche des Instruments oder ein Fehler der Beobachtung sein, aber laut der vielen übereinstimmenden Resultate scheint mir eher die Änderung der Werte wahrscheinlich.

Es ist eigentümlich, daß die Entmischung der Substanz des Magnetit und Ilmenit binnen einem Kristall ohne Behandlung mit Säuren meist nur der manchmal vorkommende Perlmutterschimmer ahnen läßt, aber auch mit Ätzung kann man von den entstandenen Ätzstrukturen und Relikten darauf höchstens nur folgern. Die Ursache desselben ist vielleicht, daß sie sehr wenig Substanz des anderen enthalten. Die am schärfsten ausgesprochene Entmischungsform habe ich auch nicht zwischen Magnetit-Ilmenit, sondern in einem Gestein der Majorlápa zwischen Ilmenit-Hämatit beobachtet, wo ich in Ilmenitplatten feine Hämatitdisken und -Linschen gefunden habe.

Bei Korrosionsversuchen habe ich ein entsprechendes Ergebnis nur bei sehr wenigen Magnetitkörnern erreicht, welche mit konz. Salzsäure schon unter der normalen 2"—5" eine bedeutende Strukturätzung erlitten haben. Bei den meisten Magnetitkörnern aber habe ich mit kalter Salzsäure auch binnen viel längerer Zeit nicht immer ein entsprechendes Ergebnis erhalten, aber auch die heiße Salzsäure wirkte nicht überall genügend während der normalen Zeit. Dazu aber, daß er seinen Glanz vollständig verliere, daß er also stark korrodiert werde, brauchte man wenigstens 4', bei anderen auch 10'. In den meisten Magnetiten blieben auch darnach kleine unregelmäßige glänzende Flecken, faserige Haufen, welche die Eigenschaften des Ilmenit zeigten. Diese separaten doppelbrechenden Teile waren ohne Ätzung überhaupt nicht sichtbar. Es ist zu erwähnen, daß diese Ätzungsverschiedenheiten unter den gleichen Umständen (z. B. in gleichen Richtungen) sich hauptsächlich nach den Fundstellen abändern. Die Auflösung beginnt dort, wo keine charakteristischen Strukturbilder entstehen, entweder gleichmäßig, oder sie ist so, daß die Oberfläche

längs einzelner dünner Streifen zwischen unregelmäßigen glänzenden Teilen dunkel wird, dann werden die auskorrodierten Streifen breiter, endlich bleiben nur an manchen Stellen einzelne kleine Flecken glänzend.

Beim Ilmenit kann man nur mit heißer konz. Salzsäure ein Ergebnis erreichen. Um 10' (bei einem früher, bei anderem später) beginnen einzelne sich an ihren Grenzen aufzulösen. Um 20' kann man schon auch auf den einzelnen Kornflächen die Wirkung sehen, die Kratzer verschwinden oder aber vertiefen („alte Kratzer“) sich. Bei einzelnen Körnern entstehen schon bedeutend früher, unter einigen Sekunden winzige dunkle Poren, vielleicht wegen der Auslösung des in ihnen befindlichen Magnetitanteils. Um 30' bilden sich auf der Oberfläche einzelner Körnchen verschieden geformte Ätzhügel und Ätzgruben, charakteristische Zeichnungen, kanalförmige Gräben usw. Um 1^h beginnt ein Teil (kleinerer Teil) des Ilmenit sich aufzulösen, längs der breiten Korrosionsvertiefungen zerteilt er in Stücke und einzelne Teile werden etwas dunkler. Aber einzelne Körner bewahren auch nach anderthalb stündiger Ätzung ihren Glanz und ihre Einheitlichkeit.

Diese Korrosionsverschiedenheiten sind sowohl bei dem Magnetit als auch bei dem Ilmenit viel größer, als daß man sie nur mit den verschiedenen Richtungen der einzelnen Schnitte usw. erklären könnte. Deshalb bin ich geneigt, dies wenigstens zum Teil der verschiedenen Menge der in ihnen befindlichen fremden Substanz (z. B. dem im Magnetit befindlichen Ilmenitmolekül, im Ilmenit befindlichen Magnetitmolekül usw.) resp. ihrer Wirkung zuzuschreiben. Bestimmt ist, daß sie sich anders verhalten als ein reiner Magnetit und Ilmenit, wie ich solche aus diesem Gesichtspunkt ebenfalls untersucht habe.

Die infolge der Tiefätzung entsandene Struktur ist beim Magnetit hauptsächlich körnig, beim Ilmenit hauptsächlich lamellig, aber es kommt auch die faserige, fein- und grobstengelige Struktur vor. Auf der Basisfläche des Ilmenit und auf bestimmten Flächen des Magnetit (was auf Anschliffen schwer näher zu bestimmen ist, vielleicht auf den Würfelflächen: 1. p. 219) sehen wir nach der Ätzung eigentümliche Ätzhügel: aus einer oder mehreren aufeinander liegenden Teilen beste-

hende runde flache Kegel, kugelige Wülste und aus solchen bestehende mannigfaltige Haufen, wahrhafte Säulenreihen usw. An anderen Körnern sind mannigfache Eintiefungen entstanden. Solche regelmäßige Ätzhügel und Ätzgruben aber, wie solche am Magnetit beschrieben werden (1) und wie solche auch ich selbst jetzt bei Musteranschliffen (Kirunavaara usw.) beobachtet habe, habe ich an den Magnetiten des Pyroxenits von Szarvaskő nicht gefunden.

Bei einzelnen Ilmenitkörnern erscheint bei der Tiefätzung stufenweise eine mehr minder regelmäßige, parallele, durch das ganz Kristall hinziehende sehr dichte Zwillingsslamelligkeit. Diese Lamelligkeit scheint von der primären Zwillingstreifung des Ilmenit unabhängig zu sein, auch insofern, daß bei ihren Auftreten die primären Zwillinge manchmal (aber nicht überall) schon im Auflösen begriffen sind und wenn sich die sekundären Zwillinge schon vollständig ausbilden, verschwinden die primären Zwillingsslamellen stellenweise ganz. Diese dichte Lamelligkeit erscheint mancherswo früher, anderswo später. Im ersten Falle kommt es vor, daß die sich unter den ausbildenden Lamellen befindliche ebenfalls lamellenartige Substanz (vielleicht Magnetit) sich ziemlich schnell ganz auskorrodiert, weshalb ihr Platz dunkel wird, während die glänzend gebliebenen Lamellenränder (feine Leisten) als glänzende Rippen aus der Oberfläche des Anschliffes beinahe frei herausstehen.

Wenn die Oberfläche des Ilmenitkornes senkrecht auf die Zwillingsslamellen steht, dann sehen wir nur die miteinander parallelen Lamellenränder, ist sie aber hingegen schief, dann sind teilweise auch die Lamellen sichtbar. Schiebungen, Gleitflächen sind hier auch zu beobachten. Jene überaus feinen, manchmal verwaschenden winzigen lichten Streifchen und winzige Disken, heller als der Ilmenit, welche sich gleichfalls bei der Ätzung zuweilen ausbilden, stehen senkrecht auf die Zwillingsslamellen (auf die Zwillingsstreifen).

Auf der Oberfläche einzelner Ilmenitkörner treten zuerst mit winzigen hellen Streifen in winzige Glieder geteilte eigentümliche kurze Lamellen auf, welche bei weiterer Ätzung ihrer Länge nach wachsen, zuletzt reichen sie aneinander und als dünnere dickere parallele Zwillingsstreifen dicht neben einander ebenfalls den ganzen Ilmenit durchlaufen. Aus

diesen wird aber auch bei stärkster Ätzung kein ganz aus solchen gleichmäßigen Lamellen bestehendes System, als von was für einem oben die Rede war, weil die erwähnten winzigen Streifen und Disken die in der Fläche des Anschliffes erscheinenden Lamellenteile immer auf kleinere Glieder zerteilen.

Es gibt aber auch eine andere Art der Lamelligkeit. Diese ebenfalls nur bei Ätzung erscheinenden im allgemeinen kürzeren Lamellen zeigen interessante Verwerfungen bei jenen Spaltungen und Rissen, welche ebenfalls nur bei der Korrosion sichtbar werden. Sie sind nicht so starr, wie die Vorigen und ziehen sich manchmal auch in zwei Richtungen hin, manchmal verzweigen sie sich wahrhaft in zwei Teile. Vielmals sind sie gekrümmt oder selten mehrfach verbogen.

In den Pyroxeniten kommt außer den erwähnten Gemengteilen noch der *Rutil* vor, welchen wir hie und da für ein sekundäres Mineral halten müssen. *Apatit* ist nur in den Gabbropyroxeniten zu finden, auch dort nur in sehr kleiner Menge, während der Spinell schon eine wahrhafte Seltenheit ist.

Die sekundären Mineralien sind ebendieselben, welche ich in den erwähnten Arbeiten (15, 17) schon detailliert behandelt habe, so erwähne ich jetzt nur namentlich von den in den Pyroxeniten vorkommenden die wichtigeren: Uralit, Aktinolith, Tremolit, Smaragdit, Pennin, Klinochlor, Ripidolith, Bastit, Chrysotil, Antigorit, Iddingsit, Titanit, Epidot (Pistazit), Klinozoisit, Zoisit β , Prehnit, Kalzit, Quarz. Es gibt also vielerlei sekundäre Mineralien, aber ihre Menge ist in den gesammelten, untersuchten Gesteinen wenig, im ganzen nur der aus dem Olivin entstandene, mehrmals schwer näher bestimmbare Serpentin vermehrt sich manchmal. Diese Pyroxenite sind nämlich im allgemeinen viel frischer, als die mit ihnen zusammen vorkommenden Peridotite und Hornblendite. Wahrscheinlich habe ich auch eben deshalb in den Pyroxeniten keine so große Titanit-Anhäufung gefunden, wie z. B. bei den Hornblenditen (17. p. 210 usw.).

Chemische Zusammensetzung. Aus den Pyroxeniten stehen mir 10 neue Analysen zur Verfügung, welche auf meine Bitte Herr EDMUND POLNER, dipl. Ing. Chem. anfertigte, ebenso, wie die bereits früher mitgeteilten (15. p. 88) zwei Pyroxenit-Analysen. Zu den Analysen habe ich jetzt größtenteils olivin-

arme und olivinfreie Gesteine ausgewählt, insofern wir an Olivin reiche Szarvaskőer Ultrabasite schon aus den bisherigen Mitteilungen auch gut kennen (3, 14, 15, 18 usw.). Aus diesen neuen 10 Analysen ergibt sich, daß obzwar auch diese viel TiO_2 (im Mittelwert 8.75%) enthalten, aber in so großer Menge, wie in den zwei erwähnten älteren Analysen (15. p. 88) war, nur in einem jetzt analysierten Gestein, im Olivinpyroxenit No. 9 vorhanden ist. Die erwähnte ungewöhnlich große TiO_2 -Menge also kann auch in den Pyroxeniten eine ebensolche lokale Erscheinung sein, wie z. B. bei den Hornblenditen in der Majorlápá (17. p. 213, 229 usw.).

Die neu analysierten Gesteine habe ich aus den Hauptpyroxenittypen ausgewählt: 1. eigentlicher Pyroxenit, in welchem der Pyroxen unter den femischen Mineralien vorwiegend herrscht, 2. Hornblendeproxenit, in welchem die braune Hornblende ein wesentlicher Gemengteil ist, seine Menge ist um 15%, 3. Hornblenditpyroxenit, in welchem die braune Hornblende um 30% ist, 4. Olivinpyroxenit, in welchem der Olivin ein wesentlicher Gemengteil wird, 5. Peridotitpyroxenit, in welchem die Menge des Olivin nahe zu der des Pyroxens ist. Der Olivin ist übrigens oft in bedeutender Menge vorhanden. Wenn er um 8% ist, dann nenne ich das betreffende Gestein olivinführenden Pyroxenit, wenn die Olivinmenge um 15% ist, bezeichne ich das Gestein gerade Olivinpyroxenit, wenn aber er um 30% ist und das Gestein selbstverständlich auch übrigens etwas abweichende Physiographie hat als der normale Typus, dann nenne ich es Peridotitpyroxenit. Fast in jeder Gruppe findet sich eine solche Art, in welcher sich die Menge des Erzes (Ilmenit-Magnetit) sehr vermehrt, dies sind die Erzpyroxenite, aber es gibt auch solche, in welchen das Erz über die Menge sämtlicher Gemengteile vorwiegend herrscht. Ein solches Gestein ließ ich aber jetzt nicht analysieren.

Die verhältnismäßig reinsten Pyroxenite sind folgende:

1. *Pyroxenit*, Stollen 167 m. Volummetrische Prozente: $\text{Py}^* = 75$, (davon ist *Br* zka 10), $\text{Ho} = 3$, $\text{Erz} = 21$ (davon ist

* Bei der mineralischen Zusammensetzung die Verkürzungen: *Pl* = Plagioklas, *Py* = Pyroxen, *Di* = Diallag und wenig zufälliger Augit, Diopsid, Titanagut, *Br* = Bronzit und zufälliger Hypersthen, *Ho* = braune

Ilmenit zka 13), *Sonst.* = 1, darunter auch *Ol.* Sein spezifisches Gewicht = 3.523.

2. *Olivinführender Diallagit*, Stollen 18.1 m. Volum. Prozen-
te: *Di* = 72, *Ho* = 4, *Ol* = 7, *Erz* = 15 (Ilmenit ist zka 12),
Sonst. = 2, darunter auch *Br.* Spez. Gewicht = 3.493.

3. *Erzdiallagit*, Stollen 29 m. Volum. Prozen-
te: *Di* = 58, *Ho* = 2, *Ol* = 5, *Erz* = 33 (Ilmenit ist zka 18), *Sonst.* = 2, dar-
unter auch *Bi.* Spez. Gew. = 3.682.

Originalanalysen:				Berechnete Werte:			
	1.	2.	3.		1.	2.	3.
SiO ₂	31.70	30.00	26.70	si	58	50	46
TiO ₂	10.10	10.84	8.89	al	3	3.5	2.5
Al ₂ O ₃	2.80	3.30	2.50	fm	78.5	75	85
Fe ₂ O ₃	13.20	6.70	19.31	c	17	20.5	11
FeO	24.00	20.53	23.60	alk	1.5	1	1.5
MnO	0.71	0.82	0.54	k	0.00	0.08	0.01
MgO	7.19	13.95	10.50	mg	0.26	0.47	0.31
CaO	8.34	11.28	6.13	cm*	0.45	0.36	0.30
Na ₂ O	0.80	0.64	0.91	fc	0.77	0.65	0.84
K ₂ O	Spur	0.08	0.02	ti	13.7	13.8	11.2
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	qz	—48	—54	—60
H ₂ O+	0.90	0.90	0.64	c:fm	0.21	0.27	0.13
H ₂ O—	0.23	0.09	0.13	Schn	2	3	2
Summe	99.97	99.13	99.87				
	1.	2.	3.		1.	2.	3.
§	4	4	4	s	5/6	3	6
η	20	24	13	az	0.41	0.39	0.36
ξ	18	21	12	k	0.00	0.08	0.01
φ ₀₁₁	1.06	1.7	0.7	L%	0.06	0.07	0.05
ls	0.20	0.22	0.24	1 = V (IV)	3	1 (2)	1. 4.
fs	1.62	1.86	2.06	2 = V (IV)	2 (3)	3	1. 3.
qs	—0.82	—1.08	—1.30	3 = V (IV)	3	3	1. 3.

Hornblende, *Bi* = Biotit, *Ol* = Olivin, *Erz* = Ilmenit, Magnetit und wenig zufälliges Sulfiderz. *Sonst.* = akzessorische Gemengteile, 1% nicht ausmachende *Ol*, *Bi*, *Pl*, *Br*, (diese, wenn sie vorkommen, hebe ich auch besonders hervor), zuletzt die sekundären Mineralien, deren Menge in den analysierten frischen Gesteinen immer minimal ist. Insofern das „*Sonst.*“ nicht 1% erreicht, bezeichne ich es nicht. Die Werte sind alle abgerundete Zahlen.

* Eine sehr gute Übersicht bieten die Zahlen und die Verhältnisse nach NIGGLI. Zu letzteren fügte ich schon in meinen vorigen Mitteilungen (z. B. 17, p. 222) die *cm*-Verhältniszahl (CaO:CaO + MgO) also Kalk-

Die Originalanalysen zeigen, daß der Szarvasköer Pyroxenit ziemlich basisch ist, eigentlich viel basischer, als die in der Literatur (5, 13) besprochenen Pyroxenite, Bedeutend weniger ist seine Kieselsäure, wie auch sein Kalk- und Magnesia-Inhalt, aber auffallend mehr ist die Titansäure und um vieles mehr ist die Summe der Eisenoxyde. Dies verursacht den großen Unterschied. Unter den NIGGLischen Werten ist sowohl auf diese, als auch auf die später zu besprechenden Pyroxenite der geringe Wert des Kali- (k) und Magnesiaverhältnisses (mg), im Gegensatz dazu der hohe Wert der Eisenmagnesiazahl (fm) und des Eisenkalk-Verhältnisses (fc) sehr charakteristisch. Die Ursache des Letzteren ist der niedrigere als der normale Wert der c -Zahl.

Auf Grund dieser Werte und der Verhältnisse der einzelnen Zahlen zu einander ($c:fm$, $c:al$, $fm:alk$ usw.) sind sie mit den koswitschen, orthaugitischen und pyroxenitischen Magmen verwandt. Die BECKEischen Werte betreffend zeigen sie im Kreuz- und Grundriß eine große Übereinstimmung mit dem Koswit und mit Pyrox. Peridotit, in der Dodekaëder-Projektion fallen sie am nächsten zum Koswit. Im Kieselsäurefeld stehen sie aber infolge der Geringheit der Kieselsäurezahl (si) nicht auf entsprechendem Platze. Im MARCHETS Kieselsäureprojektion ist es gut sichtbar, was dies für basische Gesteine sind, da der Kieselsäureanteil der Mafite (fs) wahrhaft große Zahlen gibt. Der fs -Wert ist unter den Nigglishen Magmatypen noch am meisten demselben des Koswits ähnlich, aber der Kieselsäuremangel (Kieselsäure-Anteil des Quarzes = qs) ist sogar bedeutend größer als der des Peridotit-Typus. Im Differentiationswürfel TRÖGERS fällt No. 1 und No. 3 im großen ganzen in demselben Schnitt, No. 2 steht etwas entfernter von ihnen, trotzdem sind sie nahe zu einander, da bei allen das Alkalienverhältnis (k) so gleich gering ist, wie auch so gleich die Gesteinsazidität (az) ist. Aber nahe zu einander stehen sie auch im $L\%$ - az Diagramm und zwar sie kommen neben den Koswit.

magnesiaverhältnis und die fc -Verhältniszahl ($FeO:Fe + CaO$) also Eisenkalkverhältnis. Die Berechnung derselben geschieht eben so, wie die der mg -Verhältniszahl, also auch bei diesen gehen wir von den Molekularproportionen aus. Die mg , cm und fc -Verhältniszahlen leisten besonders gute Dienste bei diesen Ultrabasiten.

In die zweite Gruppe habe ich die Hornblendepyroxenite gereiht, in welchen die braune Hornblende in bedeutender Menge vorhanden ist:

4. *Hornblendepyroxenit*, Stollen 25 m. Seine volum. Procente: *Py* = 60 (aus diesen ist *Br* zka 9), *Ho* = 15. *Ol* = 5, *Erz* = 19 (Ilmenit und Magnetit sind zka von gleicher Menge), *Sonst* = 1. darunter *Pl* und *Bi*. Spez. Gewicht = 3.513.

5. *Erz-Hornblendediallagit*, Stollen 26 m. Volum. Procente: *Di* = 51, *Ho* = 12. *Ol* = 3, *Erz* = 34 (davon ist Ilmenit zka 20). Spez. Gewicht = 3.710.

Die Art des Erzes betreffend stehen diese zwei Gesteine in ziemlichem Gegensatze zu dem bereits früher analysierten Hornblendediallagiten (15. p. 88), in einem von ihnen (Stollen 22.75 m) ist der Ilmenit zka das vierfache des Magnetit, im anderen aber (Stollen 15.75 m) ist eben kaum ein wenig Magnetit zu finden.

Berechnete Werte:

	4.	5.		4.	5.		4.	5.
SiO ₂	30.90	25.16	si	57	44	ξ	8	5
TiO ₂	6.32	9.56	al	5	3.5	η	18	16
Al ₂ O ₃	4.64	3.40	fm	78.5	82	ζ	16	14
Fe ₂ O ₃	11.06	18.59	c	13.5	12.5	θ ₀₁₁	1.4	1.0
FeO	31.40	28.39	alk	3	2	s	6/7	6
MnO	0.68	0.78	k	0.11	0.10	az	0.39	0.36
MgO	5.96	5.66	mg	0.17	0.18	k	0.11	0.10
CaO	6.70	6.71	cm	0.49	0.45	L%	0.10	0.07
Na ₂ O	1.58	0.84	fc	0.83	0.84	ls	0.38	0.34
K ₂ O	0.31	0.23	ti	8.6	12.9	fs	1.58	2.11
P ₂ O ₅	0.00	0.00	qz	—55	—64	qs	—0.96	—1.45
H ₂ O+	0.65	0.97	c:fm	0.17	0.15			
H ₂ O—	0.29	0.10	Schn	2	2			
	100.49	100.39						
	4 = IV.	2'' 3. 1. 4.						
	5 = IV(V).	3. 3. 1. 4.						

Ein großer Unterschied den früheren gegenüber ist die kleine Menge von Magnesia, was den Unterschied von den in der neueren Literatur (5, 13) aufgezählten Pyroxeniten noch vergrößert. Die Menge des Kalkes ist auch sehr wenig, aber auffallend groß ist die Summe der Eisenoxyde, was in der braunen Hornblende und im Eisenerz seine Erklärung findet. Die NIGGLischen Werte sind den Vorigen ähnlich und auf Grund derselben gehören beide Gesteine in die pyroxenitperidotitischen Magmen. Nach BECKES Werten zeigt der ξ Wert die

größte Abweichung von den vorigen, dem größeren Tonerde- und Alkali-Gehalt entsprechend, was mit dem Hornblendeinhalt zusammenhängt. Die übrigen Werte stimmen im großen ganzen überein, so daß sie in der Würfelprojektion des Konzentrationstetraeders, sowie auch in der Dodekaëderprojektion den Vorigen auch nahe kommen. Dasselbe bezieht sich auch auf die Werte MARCHETS und TRÖGERS; resp. auf ihre sowohl in der Kieselsäureprojektion und auch im Differentiationswürfel eingenommene Plätze.

In die dritte Gruppe habe ich die sich dem Szarvaskőer Hornblendittypus nähernden Pyroxenite eingereiht:

6. *Biotitführender Hornblenditpyroxenit*, Stollen 16·5 m. Volum. Prozenz: *Py* = 50 (davon ist *Br* zka 7), *Ho* = 32, *Bi* = 6, *Erz* = 10 (der Magnetit herrscht), *Sonst* = 2, dazwischen ist auch *Ol*. Spez. Gewicht = 3·368.

7. *Hornblenditdiallagit*, Stollen 16·25 m. Volum. Prozenz: *Di* = 51, *Ho* = 29, *Ol* = 2, *Erz* = 16 (davon ist Ilmenit zka 11), *Sonst* = 2, darunter auch *Br*. Spez. Gewicht = 3·470.

8. *Hornblenditpyroxenit*, Stollen 15·6 m. Volum. Prozenz: *Py* = 50 (davon *Br* zka 8), *Ho* = 32, *Ol* = 3, *Erz* = 14 (davon ist Ilmenit zka 10), *Sonst* = 1, darunter auch *Pl*. Spez. Gewicht = 3·460.

Originalanalysen:

	6.	7.	8.
SiO ₂	43·49	37·30	36·97
TiO ₂	2·51	8·05	8·65
Al ₂ O ₃	3·83	3·12	2·81
Fe ₂ O ₃	10·99	11·73	10·34
FeO	15·97	16·00	19·60
MnO	0·53	0·57	0·63
MgO	9·17	10·22	10·30
CaO	9·98	10·32	8·41
Na ₂ O	1·55	1·08	1·08
K ₂ O	Spur	0·04	0·17
P ₂ O ₅	0·00	0·00	0·00
H ₂ O+	0·97	0·73	0·50
H ₂ O—	0·50	0·35	0·30
	99·49	99·51	99·76

Berechnete Werte:

	6.	7.	8.
si	85	71	71
al	4·5	3·5	3
fm	71	73	77·5
c	21·5	21·5	17·5
alk	3	2	2
k	0·00	0·02	0·09
mg	0·38	0·40	0·38
cm	0·43	0·41	0·36
fc	0·67	0·67	0·73
ti	3·6	11·6	12·5
qz	—27	—37	—37
c:fm	0·39	0·29	0·22
Schn	3	3	2

Berechnete Werte:

	6.	7.	8.		6.	7.	8.
ξ	7	5	5	s	7	6	7
η	26	25	20	az	0.47	0.45	0.45
ζ	24	23	19	k	0.00	0.02	0.09
ϑ_{011}	1.0	1.0	0.7	L%	0.09	0.07	0.06
ls	0.24	0.21	0.19	6 = IV."	2.	1.	1. 3.
fs	1.07	1.31	1.32	7 = IV. (V)	3. (2).	1.	1. 3.
qs	-0.31	-0.52	-0.51	8 = IV'.	2. (3).	1".	1. 3.

Von den vorigen einigermaßen abweichend zusammengesetzte Gesteine, besonders die Säurigkeit betreffend. Dies zeigt die um vieles größere Menge der Kieselsäure, der größere Wert der NIGGLischen Kieselsäurezahl (*si*), die NIGGLische Quarzzahl (*qz*) und der viel kleinere negative Wert des MARCHETSchen Quarzmangels (der Kieselsäureanteil des Quarzes = *qs*). Aber unter allen Pyroxeniten ist auch ihr *fs*-Wert (der Kieselsäureanteil der Mafite) der kleinste. Der Mittelwert der Eisenoxyde, aber hauptsächlich der Wert des Ferrooxyds ist ebenfalls kleiner als in den anderen. Den Pyroxenitcharakter zeigt aber unter anderem auch die kleine Menge der Tonerde. In der Projektion nach NIGGLI stehen sie zu den übrigen Pyroxeniten ziemlich nahe, so auch bei der Projektion von BECKE, obzwar auch bei dieser letzteren die verschiedenen Werte des *si* und des η sie ein wenig von jenen entfernen. Die Werte nach MARCHET weichen von den übrigen Pyroxeniten noch mehr ab. Bei TRÖGER fällt das Gestein No. 6 und No. 8 in den siebenten Schnitt, so auch ihr Mittelwert, während der Hornblenditdiallagit No. 7 in den sechsten gelangt. Bei NIGGLI kommen sie zwischen die koswitischen und pyroxenitperidotitischen Magmen, bei TRÖGER gelangen sie in die Nähe des Koswit, Orthaugit und Pyroxenit, bei MARCHET fällt der Projektionspunkt von No. 6 mit dem Pyroxenitperidotit überein, dieser von No. 7 und No. 8 fällt zwischen den Koswit und den Peridotit. Die Werte nach MARCHET stimmen übrigens mit den Werten des Pyroxenit-Koswit am besten überein.

Wenn wir jetzt diese Hornblenditpyroxenite mit den ebenfalls aus dem Stollen stammenden, an Pyroxen reichen zwei Hornblenditen (17. p. 235), von welchen der eine (No. 13) ge-

rade in den Pyroxenit No. 8 übergeht, vergleichen, so sehen wir, daß besonders ihre Mittelwerte eine nahe Verwandtschaft zu einander zeigen. Der Mittelwert ihres Kieselsäureinhaltes ist derselbe, aber die Hauptcharaktere der hiesigen Pyroxenite: die große Menge der Summe der Eisenoxyde, aber besonders die geringe Menge der Tonerde zeigen den Unterschied dennoch scharf. Der Wert ihrer Titansäure nähert sich aber ziemlich einander. Alles in Betracht nehmend, ist es klar, daß obzwar diese Hornblenditpyroxenite den an Pyroxen reichen Hornblenditen nahe kommen, doch bewahren sie ihre Selbständigkeit.

In die vierte Gruppe reihe ich die sehr häufigen Olivinpyroxenite, von welchen nur das aus dem 15.1 m des Stollens stammende Gestein analysiert wurde (No. 9), dessen volum. Prozente: *Py* = 54 (davon ist zka 15 Br), *Ho* = 6, *Ol* = 16, *Erz* = 22 (überwiegend herrscht der Ilmenit, seine Menge ist zka 17), *Sonst* = 2. Spez. Gewicht = 3.502.

9.	9.	9.	9.
SiO ₂ . . . 31.74	si . . . 61	ξ . . . 5	V (IV).
TiO ₂ . . . 14.60	al . . . 3.5	η . . . 12	3.
Al ₂ O ₃ . . . 3.06	fm . . . 86	ξ . . . 10	2 (1).
Fe ₂ O ₃ . . . 7.64	c . . . 9	θ ₀₁₁ . . . 1.4	1.
FeO . . . 22.20	alk . . . 1.5		3.
MnO . . . 0.67	k . . . 0.05	ls . . . 0.21	
MgO . . . 13.01	mg . . . 0.44	fs . . . 1.52	
CaO . . . 4.22	cm . . . 0.18	qs . . . 73	
Na ₂ O . . . 0.75	ic . . . 0.84		
K ₂ O . . . 0.06	ti . . . 21.3	s . . . 5	
P ₂ O ₅ . . . 0.00	qz . . . 45	az . . . 0.45	
H ₂ O+ . . . 1.15	c:fm . . . 0.10	k . . . 0.05	
H ₂ O- . . . 0.38	Schn . . . 1	L ^o / _o . . . 0.07	
99.48			

In der Originalanalyse ist die Kleinheit des Kalkes auffallend, was vielleicht der wenige Diallag einigermaßen erklären kann, welcher der wenigste unter sämtlichen analysierten Pyroxeniten ist. Hinwiederum ist die große Menge des TiO₂ auffallend, was die große Rolle des Ilmenit erklären kann. Die Säurigkeit betreffend ist er auf der mittleren Stelle zwischen dem Hornblenditpyroxenit und den übrigen Pyroxeniten. Diese

Lage zeigt unter den NIGGLischen Werten die Kieselsäurezahl (*si*) und die Quarzzahl (*qz*), weiter der Wert des *fs* und *qs* nach MARCHET. Übrigens finden wir bei NIGGLI in dem Orthaugit- und Pyroxenitperidotit-Magma mit ihm verwandte Gesteine. In BECKES Projektion kommt er im Grund- und Kreuzriß neben den Orthaugit, in der Dodekaëderprojektion fällt er beinahe pünktlich mit dem Koswit zusammen, bei TRÖGER ist er noch am nächsten zum Orthaugit.

Zuletzt erwähne ich die häufigste Art, den zum Peridotit hinführenden Pyroxenit, aus welchem ich zur Analyse ein solches Gestein ausgewählt habe, in welchem wenig Hornblende und kein rhombischer Pyroxen ist. Die Veränderungen bei dieser Pyroxenitart verursacht die verschiedene Menge der Hauptmineralien, zu welchen noch die Rolle des Erzes hinzukommt, indem das Erz sich darin beinahe öfter anhäuft, als in den übrigen Pyroxenitarten. Das analysierte Gestein ist:

10. *Peridotitdiallagit*. Stollen 27·5 m. Volum. Prozente: *Di* = 52, *Ho* = 2, *Ol* = 30, *Erz* = 15 (Ilmenit zka 9), *Sonst* = 1, dazwischen auch *Pl*. Spez. Gewicht = 3·556.

SiO ₂ 28·35	si 44	ξ 6	V.
TiO ₂ 7·75	al 4	η 26	2.
Al ₂ O ₃ 4·45	fm 71·5	ζ 24	"5.
Fe ₂ O ₃ 7·85	c 22·5	ϑ ₀₁₁ 1·4	1.
FeO 22·07	alk 2		3.
MnO 0·68	k 0·02	s 5/6	
MgO 13·98	mg 0·45	az 0·34	
CaO 13·60	cm 0·41	k 0·02	
Na ₂ O 1·13	fc 0·63	L% 0·04	
K ₂ O 0·04	ti 9·0		
P ₂ O ₅ 0·00	qz —58	ls 0·36	
H ₂ O+ 0·64	c:fm 0·31	fs 2·09	
H ₂ O— 0·09	Schn 3	qs —1·45	

100·63

Auffallend ist die große Kalk- und die bedeutende Tonerde-Menge. Dies kann teilweise in der Gegenwart des Plagioklas außer dem Diallag seine Erklärung finden. Übrigens ist er außer den Erzdiallagiten das basischeste Gestein unter den Proxeniten. Die Werte nach NIGGLI, BECKE, TRÖGER und MARCHET

weisen am besten gegen den Koswit und den Pyroxenitperidotit, obzwar sein *si*-Wert bedeutend kleiner ist, als derselbe dieser.

Dieser Peridotitdiallagit nähert sich auch chemisch den an Diallag reichen Szarvaskőer Peridotitarten. Solche sind zwei unter den analysierten Peridotiten von Szarvaskő (15, 18): die Analyse des einen stammt von E. POLNER, dies ist ein Erz-Diallagperidotit (Stollen 18.5), die Analyse des anderen hat T. TAKÁTS gefertigt, dies ist ein Diallagperidotit. Aber diesen beiden gegenüber bewahrt der Peridotitdiallagit No. 10 seine Selbständigkeit auch neben jeder chemischen Ähnlichkeit: größer ist sein Kieselsäure-, Tonerde-, Kalk- und Alkaliinhalt, hingegen bedeutend kleiner ist die Summe der Eisenoxyde und die Menge der Titansäure. Man kann also nur das sagen, daß dieser Peridotitdiallagit sich den mit ihm zusammen vorkommenden Diallagperidotiten nähert.

* * *

Nach diesen kann die Frage von selbst aufgeworfen werden, *ob diese Pyroxenite zwischen die Gruppen der anderen hiesigen ultrabasischen Gesteine: zwischen die der Hornblendite und Peridotite paßen?* Aus diesem Zwecke habe ich die jetzt besprochenen 10 Analysen und die vor einigen Jahren mitgeteilten (15. p. 88). 2 Analysen, zusammen also den Mittelwert von 12 Szarvaskőer Pyroxenit-Originalanalysen mit dem Mittelwerte derjenigen von 14 Szarvaskőer Hornblenditen (17. p. 221—237) und derjenigen von 7 Szarvaskőer Peridotiten* verglichen:

* In meinem von den Szarvaskőer Ultrabasiten auf der 24. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 24-en August 1938 in Graz gehaltenen Vortrag („Ultrabasische Eruptivgesteine aus Ungarn“) fungieren etwas abweichende Zahlen: 1. deshalb, weil damals erst nur 8 neue Pyroxenitanalysen fertig waren, ich konnte also mit den alten zusammen nur den Mittelwert von 10 Analysen vorzeigen, 2. deshalb, weil ich bei den Peridotiten jetzt nur die neuen Analysen in Betracht genommen habe. So figurieren unter den Peridotiten bei der Vergleichung die folgenden: 1. Wehrлит analysiert von K. EMSZT 1906, 2. Hornblendeperidotit analysiert von K. EMSZT 1930, 3. Erzperidotit analysiert von K. EMSZT 1930, 4. Erz-Diallagperidotit analysiert von E. POLNER 1936,

	Hornblendit 14 Analyse	Pyroxenit 12 Analyse	Peridotit 7 Analyse
SiO ₂	38·63	32·08	30·18
TiO ₂	6·24	10·24	11·20
Al ₂ O ₃	8·07	3·23	1·62
Fe ₂ O ₃	7·46	10·48	8·58
FeO	15·14	22·09	27·61
MnO	0·47	0·66	0·39
MgO	10·11	10·49	13·72
CaO	10·28	8·55	5·25
Na ₂ O	1·42	0·99	0·59
K ₂ O	0·17	0·10	0·06
P ₂ O ₅	0·23	0·00	0·03
H ₂ O+	1·39	0·71	0·75
H ₂ O—	0·46	0·29	0·09
Sonst	0·01		
	100·08	99·91	100·07

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß man auch noch in diesen ultrabasischen Gesteinen jene Verschiedenheiten erkennen kann, die infolge magmatischer Differenzierung entstanden sind, welche selbst auch die Mannigfaltigkeit der Szarvasköer sämtlichen Eruptivgesteine hervorgerufen hat. In den einzelnen Gruppen, wenn auch nicht zwischen großen Grenzen, verändern sich die chemischen Verbindungen ziemlich regelmäßig. Die Kieselsäure vermindert sich mit der Tonerde und den Alkalien zusammen vom Hornblendit bis zum Peridotit stufenweise und mit ihnen zusammen auch der Kalk. Im Gegensatz zu diesen wächst die Summe der Eisenoxyde, die Magnesia und die Titansäure vom Hornblendit bis zum Peridotit. Sie befolgen also die normalen Gesetze der magmatischen Differenzierung. Aus diesen Analysen geht auch das hervor, daß mehrere Werte des Pyroxenits, so die Kieselsäure, Titansäure, Tonerde, die Summe der Eisenoxyde den Werten des Peridotits näher stehen als denen des Hornblendits.

(diese vier Analysen sind mitgeteilt: 15. p. 88), 5. Wehrlit analysiert von C. v. JOHN 1907, 6. Diallagerperiodit analysiert von T. TAKÁTS 1937, 7. Wehrlit analysiert von T. TAKÁTS 1937. (diese drei Analysen sind mitgeteilt: 18. p. 596.).

Aber wir können in diesen Ultrabasiten auch die die Szarvaskőer Gesteinsgegend in Bükkgebirge charakterisierenden Eigentümlichkeiten erkennen, wenn wir diese mit den Analysen der in der neueren Literatur aufgeführten identischen Gesteinen vergleichen. Diese habe ich teilweise bereits veröffentlicht (17a), so daß ich jetzt nur die sich auf die Pyroxenite beziehenden vermehrten Daten mitteile. Bei der Vergleichung habe ich den Mittelwert der in den mir zu Gebote stehenden solchen zusammenfassenden Arbeiten (5, 13) auffindbaren Analysen möglichst verwandter Gesteine (ROSENBUSCH: 3. p. 255. die Analysen No. 1—12, 16—17 und TRÖGER: 13. p. 278. die Analysen No. 675, 678—681, 683—686, also den Mittelwert von 24 Pyroxenitanalysen) zur Basis genommen. Die Grenzen dieser Analysenzahl habe ich deshalb den Daten der Arbeit No. 17a gegenüber erweitert, weil unter die Szarvaskőer Pyroxenite auch solche neue Analysen gelangten, welche dies notwendig machten. Deswegen weichen die jetzt gegebenen Zahlen etwas von den dort mitgeteilten ab. Nachdem ich aber den Mittelwert der Originalanalysen der Szarvaskőer (Bükk) Pyroxenite oben bereits gegeben habe, deshalb bespreche ich unten nur den Mittelwert der Molekularprocente samt den Ergebnissen der verschiedenen Berechnungsmethoden:

	Bükk	Ros. Trög.		Bükk	Ros. Trög.		Bükk	Ros. Trög.
SiO ₂ . .	33·98 . .	43·60	si . . .	59 . . .	78	ξ . . .	5·5 . .	7
TiO ₂ . .	8·14 . .	1·02	al . . .	3·5 . . .	6	η . . .	20 . . .	29
Al ₂ O ₃ . .	2·02 . .	3·20	fm . . .	78 . . .	70·5	ζ . . .	18 . . .	24
FeO . .	28·41 . .	10·91	c . . .	16·5 . .	22·5	φ ₀₁₁ . .	1·06 . .	3·5
MgO . .	16·66 . .	28·12	alk . . .	2 . . .	1			
CaO . .	9·70 . .	12·57	k . . .	0·05 . .	0·17	s . . .	6 . . .	2
Na ₂ O . .	1·02 . .	0·46	mg . . .	0·37 . .	0·72	az . . .	0·42 . .	0·45
K ₂ O . .	0·07 . .	0·10	cm . . .	0·37 . .	0·30	k . . .	0·05 . .	0·20
P ₂ O ₅ . .	0·00 . .	0·02	fc . . .	0·74 . .	0·46	L% . .	0·07 . .	0·12
	100·00	100·00	qz . . .	—49 . .	—26			
			ti . . .	12·6 . .	1·8	ls . . .	0·25 . .	0·20
			c: fm . .	0·21 . .	0·31	fs . . .	1·58 . .	1·08
			Schn . .	2 . . .	3	qs . . .	—0·83 . .	—0·28

Es ist unzweifelhaft, daß der Szarvaskőer (Bükk) Pyroxenit viel basischer ist als die Pyroxenite der Literatur im allgemeinen. Seine Charakteristik liegt aber nicht nur in dem bedeutend geringeren Werte der Kieselsäure, sondern auch darin, daß die Summe der Eisenoxyde beinahe dreimal so groß, während die Magne-

sia beinahe halb so viel ist, wie die der übrigen Pyroxenite. Sein großer Titansäureinhalt ist unter den normalen Pyroxeniten beinahe alleinstehend. Charakteristisch auf den Unterschied der zwei Gruppen ist also von den berechneten Werten einerseits die Kieselsäurezahl (*si*), die Quarzzahl (*qz*) und das Kieselsäuremanko (*qs*), andererseits die *ti*- und *fm*-Zahl, das *mg*-, *fc*-, und das *fs*-Verhältnis.

* * *

Aus den Vorgetragenen ist es offenbar, daß diese Pyroxenite auch noch den übrigen Szarvaskőer ultrabasischen Gesteinen (Hornblenditen und Peridotiten) gegenüber eine gut umgrenzbare Gruppe bilden. Andererseits ist es aber auch festzustellen, daß sie trotz der hochgradigen magmatischen Differenzierung viele gemeinsame charakteristische Eigenschaften des Szarvaskőer basischen Eruptivgebietes besitzen: so ist die verhältnismäßig starke Basizität, der große Titansäureinhalt, das überwiegende Vorherrschen des Natron über das Kali, die besonders große Rolle der Eisenoxyde, die verhältnismäßig geringe Menge des Magnesia usw. Diese Eigenschaften sind die charakteristischen petrochemischen Züge der Szarvaskőer Pyroxenite, welche Eigenschaften sie einerseits mit den hiesigen anderen basischen und ultrabasischen Gesteinen verbinden, andererseits aber sie von den Pyroxeniten anderer Gesteinsgegenden scharf unterscheiden.

Das verwendete Schrifttum.

1. BECKE, F.: Ätzversuche an Mineralien der Magnetitgruppe. T. M. P. M. Bd. 7. p. 200—249. Wien 1886.
2. CROSS, IDDIGS, PIRSSON, WASHINGTON: Quantitative classification of igneous rocks. Chicago 1903.
3. PÁLFY M. v.: Der Wehrilitstock von Szarvaskő. Földtani Közlöny. Bd. XL. p. 518—524. Budapest 1910.
4. WASHINGTON, H. St.: Chemical analyses of igneous rocks. U. S. Geol. Survey. Prof. Paper 99. Washington 1917.
5. ROSENBUSCH—OSANN: Elemente der Gesteinslehre. Stuttgart 1923.
6. NIGGLI, P.: Gesteins- und Mineralprovinzen. I. Berlin 1923.

7. RAMDOHR, P.: Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz und Überlegungen ü. d. System FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 . Preuss. Bergakad. z. Clausthal. Festschrift z. 150 Jahrfeier. p. 307—341. Leipzig 1925.

8. BECKE, F.: Graphische Darstellung von Gesteinsanalysen. T. M. P. M. Bd. 37. p. 27—56. Wien 1927.

9. MARCHET, A.: Zur Petrographie der vorsarmatischen Ergußgesteine bei Gleichenberg in Oststeiermark. Sitzb. d. Akad. d. Wiss. in Wien. Math. Naturw. Abt. I. Bd. 140. p. 461—540. Wien 1931.

10. TRÖGER, E.: Zur Sippenteilung magmatischer Gesteine. N. Jahrb. f. M. G. P. B. Bd. 62. Abt. A. p. 249—330. Stuttgart 1931.

11. SCHNEIDERHÖHN—RAMDOHR: Lehrbuch der Erzmikroskopie. I., II. Berlin 1931—1935.

12. VENDL, M.: Kőzet-, szén- és ércmeghatározó módszerek. (Gesteins—Kohle- und Erzbestimmungsmethoden). In ungarischer Sprache. Sopron 1935.

13. TRÖGER, E.: Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine. Berlin 1935.

14. SZENTPÉTERY—EMSZT: Einige Differentiate und endomorphe Kontaktgesteine von Szarvaskő. Földtani Közlöny. Bd. LXV. p. 305—314. Budapest 1935.

15. SZENTPÉTERY, S. v.: Titanomagnetithaltige Gesteine der Vaszkapugegend im Bükkgebirge. Acta chem. min. phys. VI. p. 55—100. Szeged 1937.

16. VÄYRYNEN, H.: Petrologie des Nickelerzfeldes Kaulatunturi und Kammikivittunturi in Petsamo. Bull. d. 1. Commission Geol. de Finlande. Nr. 116. Helsinki 1938.

17. SZENTPÉTERY, S. v.: Szarvaskőer Hornblendite mit ausführlicher Physiographie. Acta chem. min. phys. VI. p. 175—250. Szeged 1938.

17a. Derselbe: Ultrabasische Eruptivgesteine aus Ungarn. Fortschr. d. Min. Krist. u. Petr. Bd. 23. p. CLIX—CLXIII. Berlin, 1939.

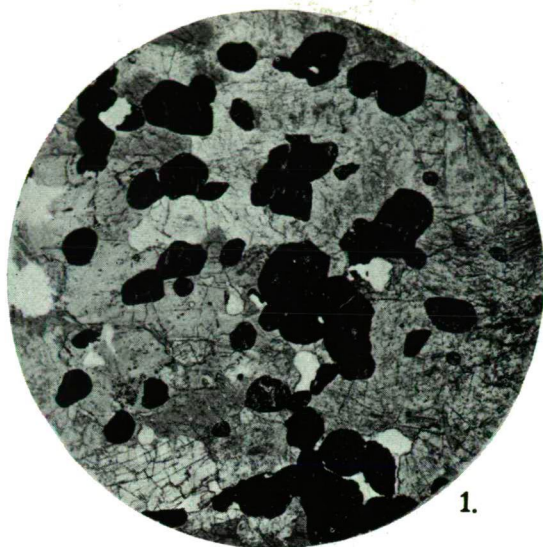
18. VENDL, A.: A szarvaskői wehrlitről (Über den Wehrlit von Szarvaskő). In ungarischer Sprache: M. Tud. Akad. Mat. Term. tud. Értesítő. LVIII. p. 591—606. Budapest, 1939.

19. Während des Erscheinens dieser Mitteilung habe ich den dritten Teil d. Bd. LVIII. v. Math. Naturwiss. Anzeiger d. Ung. Akademie d. Wiss. mit der Mitteilung von Dr. FRANZ PAPP: „Über einige Mineralien von Szarvaskő“ (p. 918—925) erhalten, in welcher er auch die Erze der Szarvaskőer Wehrlite ausführlich beschreibt. Er fand in den Wehrliten ebendieselben Metalloxyde, wie ich jetzt aus den hier oben beschriebenen Pyroxeniten mitteile. Diese Tatsache ist für mich sehr befriedigend, nachdem die magmatische Erzbildung der Szarvaskőer Wehrlite und Pyroxenite, wenigstens in der Umgebung des Stollens des Vasbányaberges, identisch ist. Befriedigend ist es, daß mit den Ergebnissen eines solchen geübten Chalkograph-Fachmannes, wie FRANZ PAPP ist, meine Daten dem Wesen nach übereinstimmen.

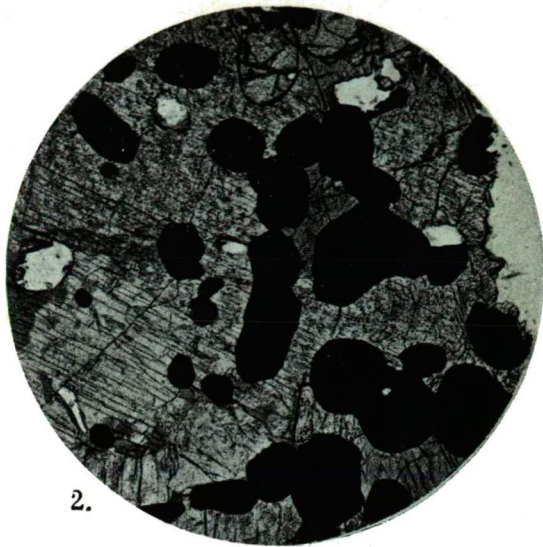
Tafelerklärung.

1—3 = Dünnschliffbilder, 4—30 = Anschliffbilder.

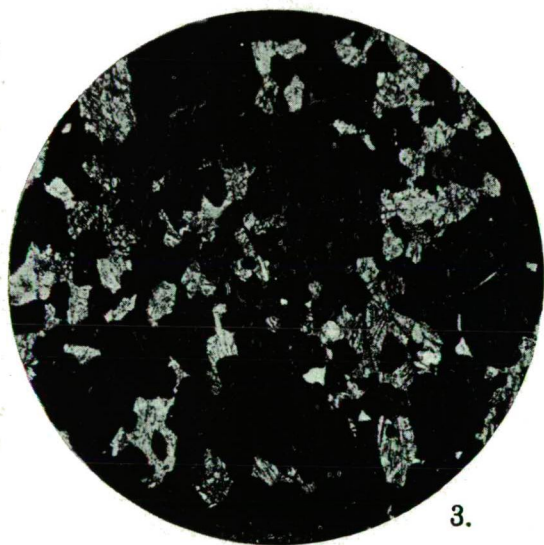
1. Hornblendeproxenit, Stollen 16·1 m. Diallag, Bronzit, Erz, wenigere Hornblende. 1 Nicol. 19× Vergrößerung.
2. Olivinführende Proxenit, Majorlápa 180 m. Diallag, Bronzit, Erz, weniger Olivin, Hornblende. 1 Nic. 19×.
3. Erzdiallagit, Stollen 19·2 m. Diallag, Erz (Ilmenit vorherrscht). 1 Nic. 19×.
4. Zwillingsstreifiger Ilmenit, Stollen 14·8 m. +Nic. 105×.
5. Verzwilligte Ilmenite, Schnitte nahe zur Basisfläche. Stollen 21·1 m. +Nic. 105×.
6. Ilmenit und Magnetit, abgerundete Olivinkörner umschließend. Stollen 27·5 m. 1 Nic. 56×.
7. Xenomorpher Magnetit mit Perlmutterschimmer, abgerundeten Ilmenit halbkreisförmig umgebend. Stollen 27·8. 1 Nic. 130×.
8. Magnetitkristall zwischen Ilmenitkörnern. Geätzt mit konz. HCl bis 5". Stollen 27·5 m. 1 Nic. 120×.
9. Die Oberfläche eines Magnetitkornes, nach Ätzung mit konz. HCl bis 25". Stollen 14·6 m. 1 Nic. 1500×. Ölimmersion.
10. Magnetitoberfläche (annähernd die Würfelfläche) nach Ätzung bis 35" in konz. HCl. Stollen 27·8 m. 1 Nic. 1500×. Ölimmersion.
11. Magnetitoberfläche nach Ätzung mit konz. HCl bis 40". Stollen 27·5 m. 1 Nic. 2000×. Ölimmersion.
12. Ilmenitoberfläche nach einstündiger Ätzung mit heißer konz. HCl: aus der Oberfläche ragen spießartige Gebilde heraus. Stollen 14·6 m. 1 Nic. 680×. Ölimmersion.
13. Ilmenit und Magnetit mit ebenfalls abgerundeten Olivinkörnern. Stollen 18·1 m. 1 Nic. 56×.
14. Dasselbe, geätzt bis eine Stunde in heißer konz. HCl. Die Ilmenite sind mehr-weniger oder gar nicht angegriffen, die Magnetite sind aber ohne Ausnahme ganz ausgeätzt, dunkel geworden.
15. Ilmenit mit faseriger Struktur. Geätzt in heißer konz. HCl bis 1^h. Stollen 14·6 m. 1 Nic. 680×. Ölimm.
16. Ilmenit mit stengeliger Struktur. Geätzt mit heißer konz. HCl bis 1^h. Stollen 27·75 m. 1 Nic. 680×. Ölimm.
17. Ilmenit mit blätteriger Struktur. Geätzt bis 1^h in heißer konz. HCl. Stollen 27·5. 1 Nic. 1500×. Ölimm.
18. Ilmenit-Oberfläche nach einstündiger Ätzung in heißer konz. HCl. Stollen 14·8 m. 1 Nic. 1100×. Ölimm.
19. Ilmenit: die Zwillingslamelle zeigt nach Ätzung in heißer konz. Salzsäure bis 45' eine andere Ätzfigur, wie das Hauptindividuum. Stollen 14·8 m. 1 Nic. 900×. Ölimm.
20. Ilmenit mit wulstiger Oberfläche (ungefähr die Basisfläche). Geätzt mit heißer konz. HCl bis 45'. Stollen 27·5. 1 Nic. 680×. Ölimm.



1.



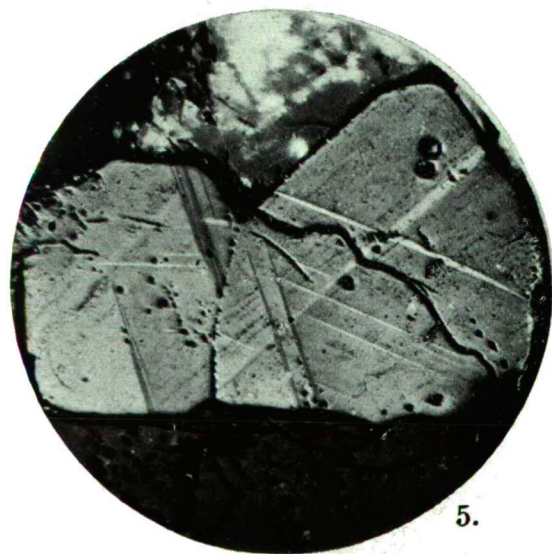
2.



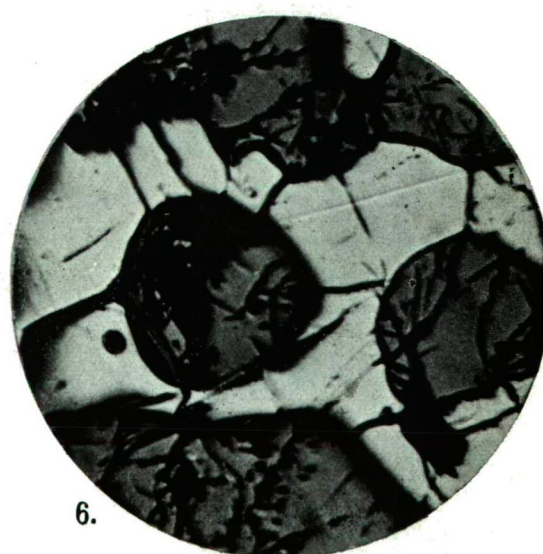
3.



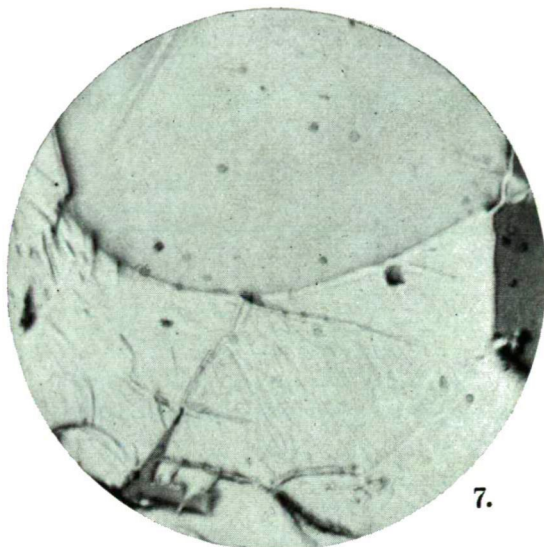
4.



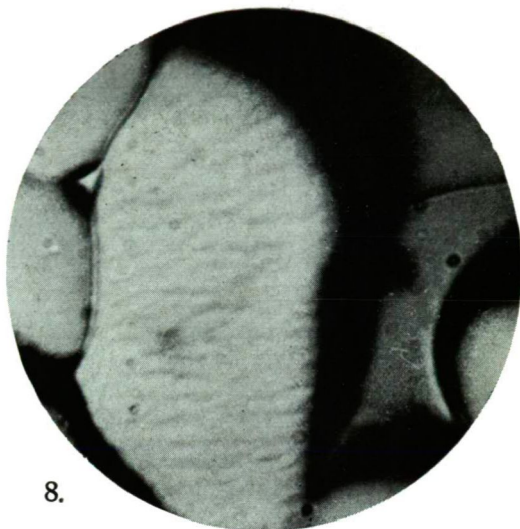
5.



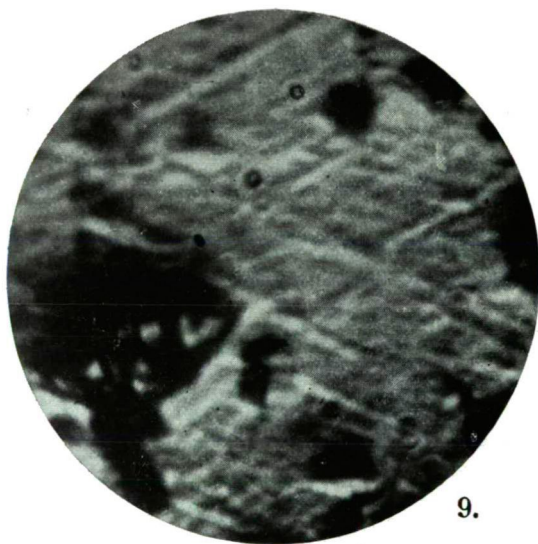
6.



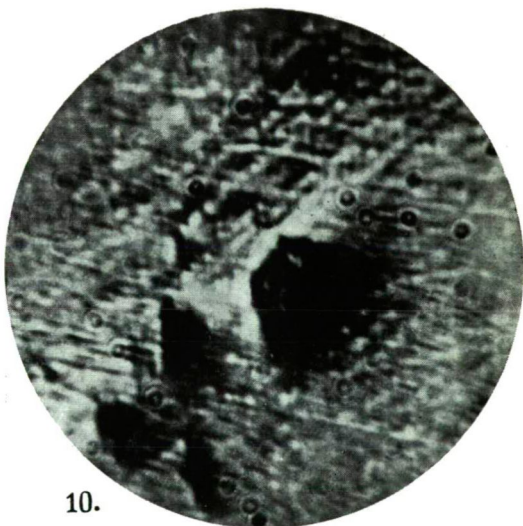
7.



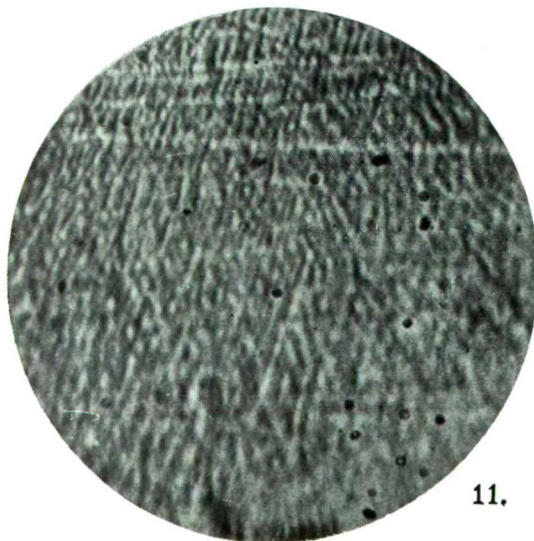
8.



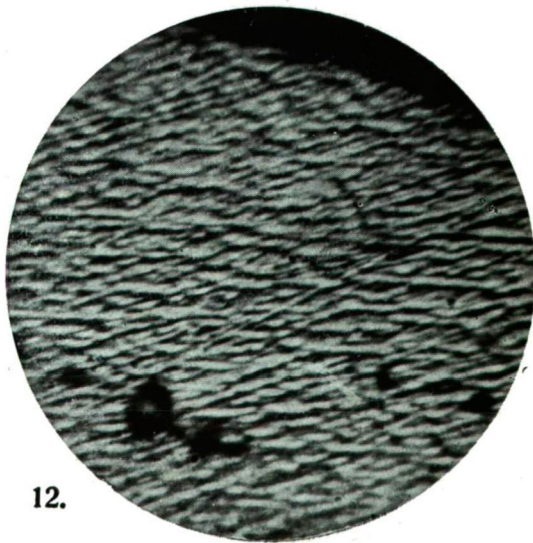
9.



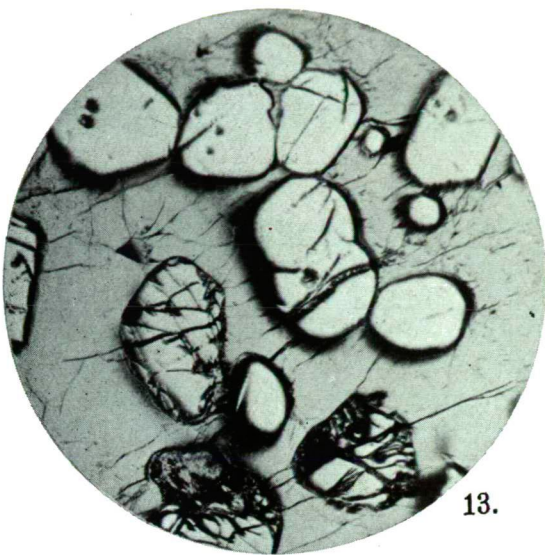
10.



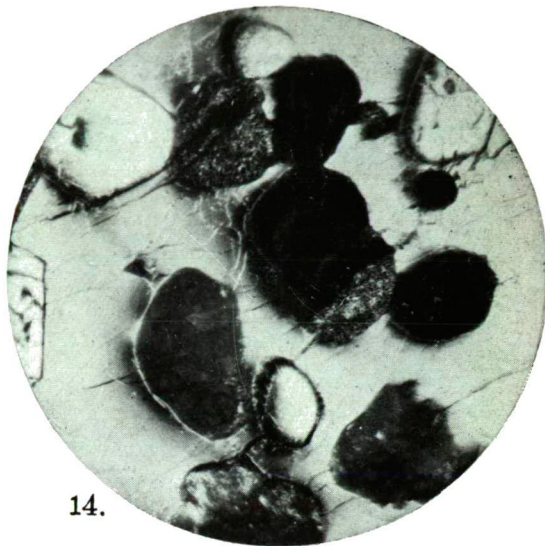
11.



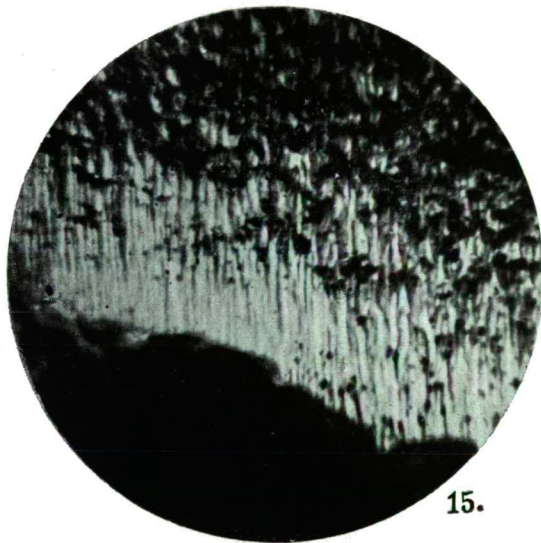
12.



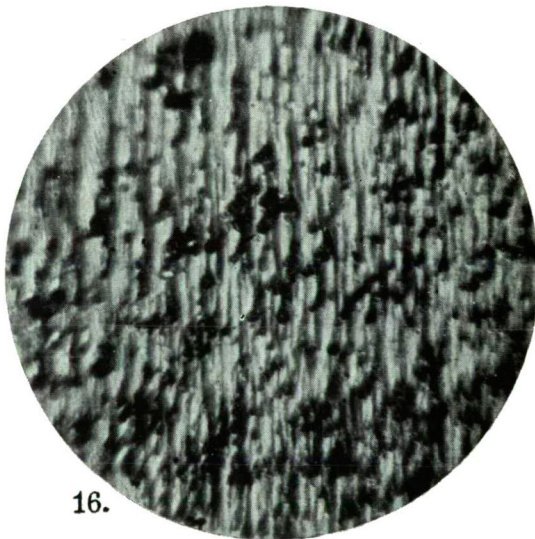
13.



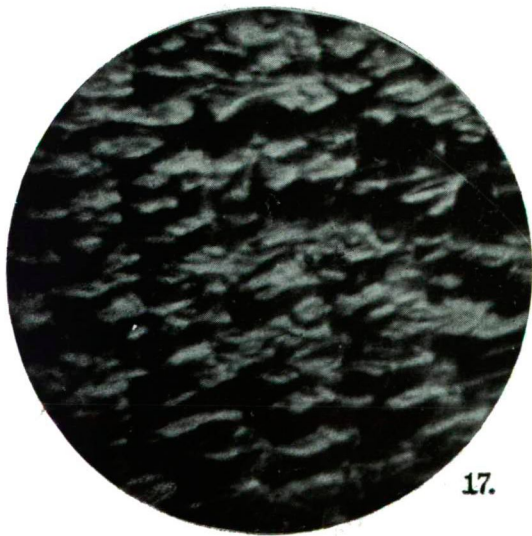
14.



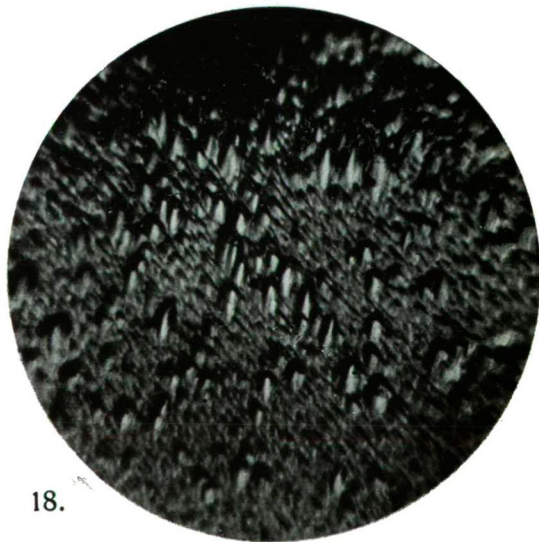
15.



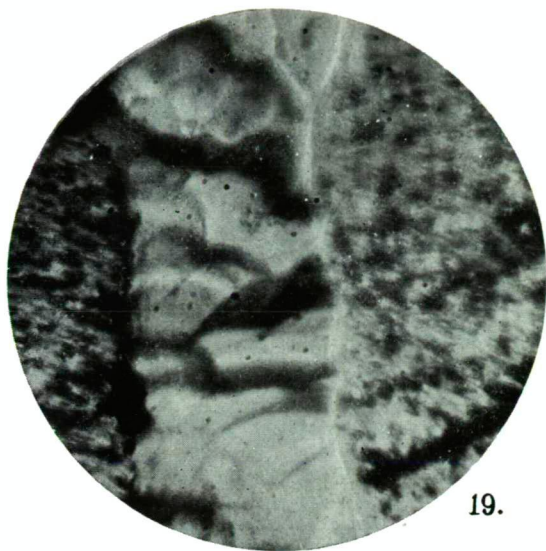
16.



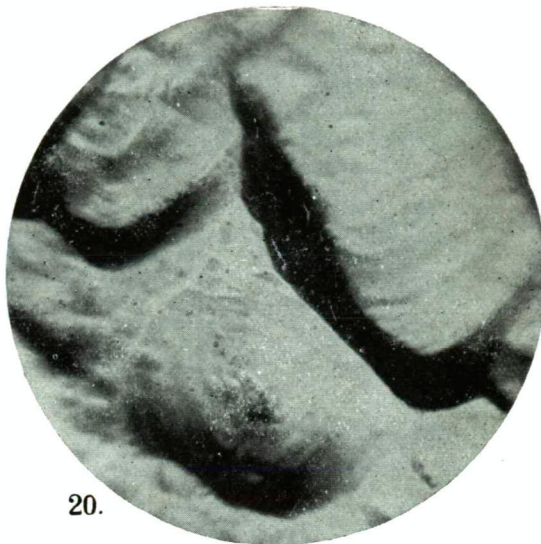
17.



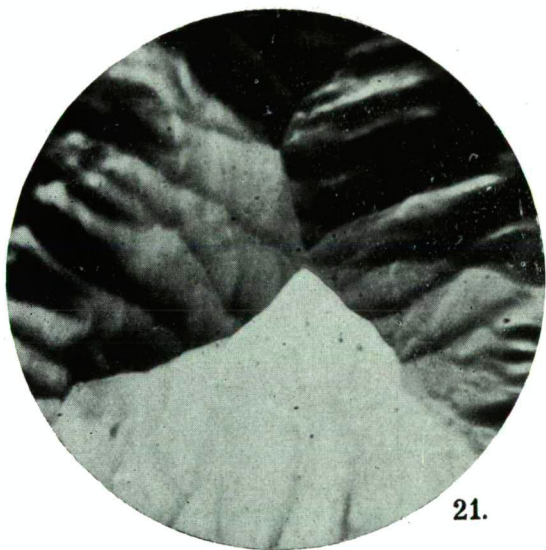
18.



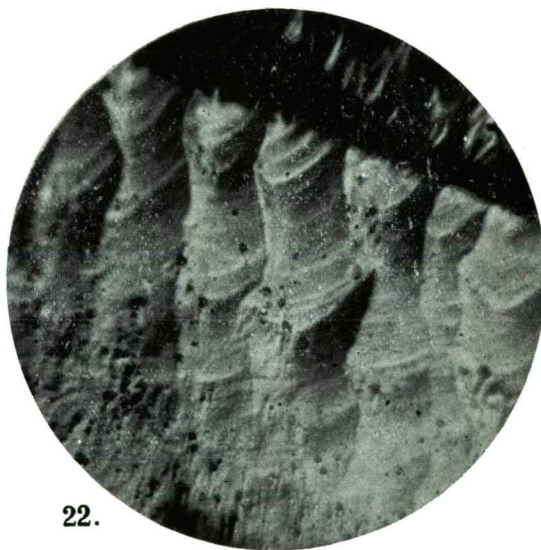
19.



20.



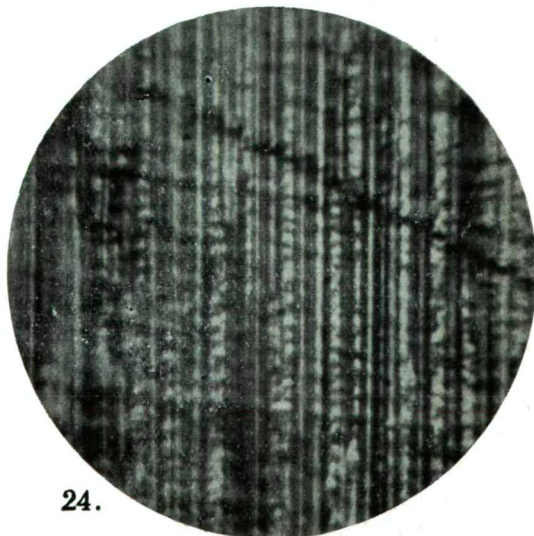
21.



22.



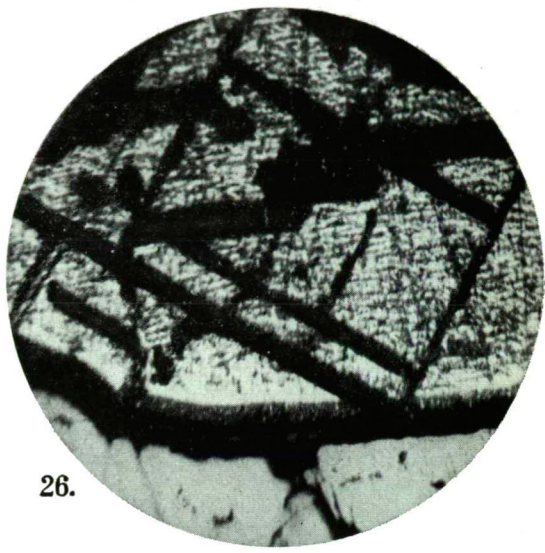
23.



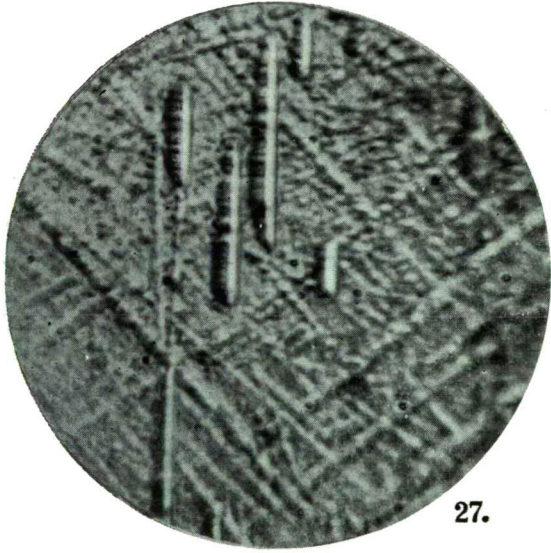
24.



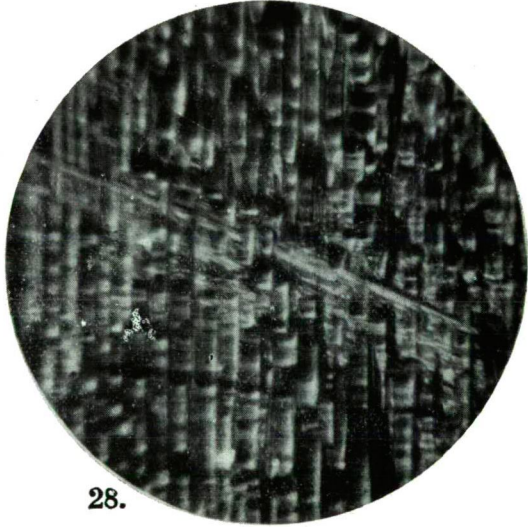
25.



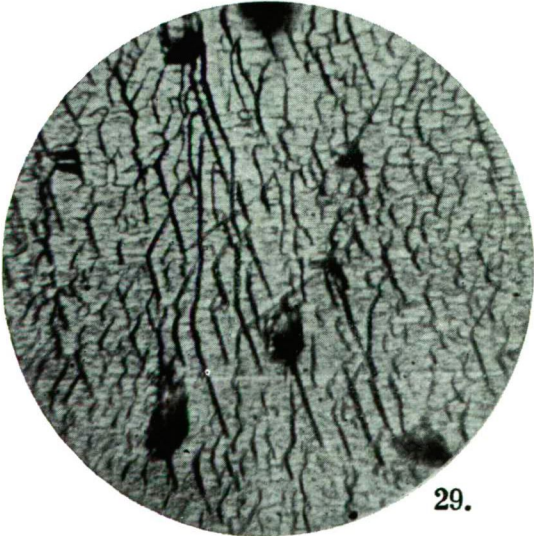
26.



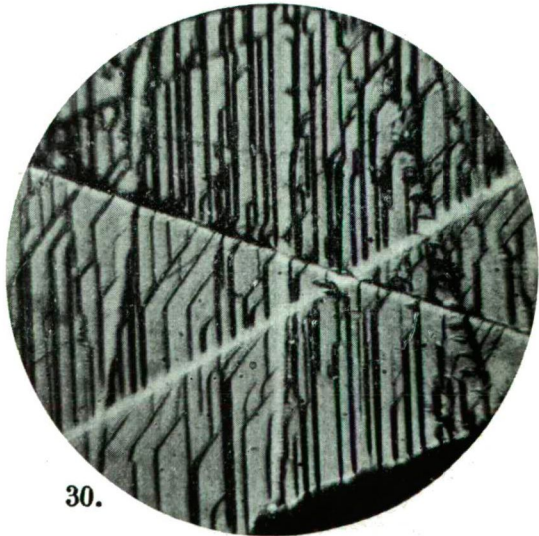
27.



28.



29.



30.

21. Eigentümliche wulstige Ätzfigur an Ilmenit mit hellen Querstreifen. Geätzt mit heißer konz. HCl bis 45'. Stollen 27·8 m. 1 Nic. 680×. Ölimm.

22. Säulige Ätzfigur an Ilmenit (ungefähr auf der Basisfläche). Geätzt mit heißer konz. HCl bis 1^h. Stollen 30·25 m. 1 Nic. 680×. Ölimm.

23. Ilmenit: Beginn der Entwicklung der sekundären Zwillingslamellen. Geätzt bis 30' in heißer konz. HCl. Stollen 15 m. 1 Nic. 680×. Ölimm.

24. Ilmenit: ganz entwickelte sekundäre Zwillingslamellierung. Geätzt bis 1^h 15' in heißer konz. HCl. Stollen 15 m. 1 Nic. 1000×. Ölimm.

25. Ilmenit: verschwindender primäre Zwillingsstreifen bei der Entwicklung sekundärer Zwillingslamellen. Geätzt bis 1^h 15' in heißer konz. HCl. Stollen 14·5 m. 1 Nic. 1100×. Ölimm.

26. Eigentümliche Auskorrodierung eines aus helleren und etwas dunkleren Streifen bestehenden Erzkorns (vorherrschend Ilmenit). Geätzt bis 5' in heißer konz. HCl. Stollen 14·8 m. 1 Nic. 680×. Ölimm.

27. Ilmenit: Anfang der Ausbildung der durch winzige Streifen gegliederten sekundären Zwillingslamellen. Geätzt bis 30' in heißer konz. HCl. Stollen 14·8 m. 1 Nic. 1200×. Ölimm.

28. Ilmenit: entwickelter Ätzungsvielling aus gegliederten Lamellen, mit verschwindenden primären Zwillingsstreifen. Geätzt bis 1^h 15' in heißer konz. HCl. Stollen 14·8 m. 1 Nic. 1100×. Ölimm.

29. Ilmenit: schief durchschnittenen sekundäre Zwillingslamellenreihe. Senkrecht auf die einzelnen Lamellen sind winzige hellere Streifen und Linsen zu sehen. Geätzt in heißer konz. HCl. bis 1^h. Stollen 15 m. 1 Nic. 680×. Ölimm.

30. Ilmenit: Auf der geätzten Oberfläche schief erscheinende sekundäre Zwillingslamellen. Geätzt in heißer konz. HCl. bis 1^h. Stollen 27·5 m. 1 Nic. 680×. Ölimm.

Sátoraljaújhelytől Ny-ra, Rudabányácska és Károlyfalva környékének közettani felépítése.

Irta: Dr. MEZŐSI JÓZSEF.

Petrologischer Aufbau der Umgebung von Rudabányácska und Károlyfalva westlich von Sátoraljaújhely.

Von: Dr. JOSEF MEZŐSI.

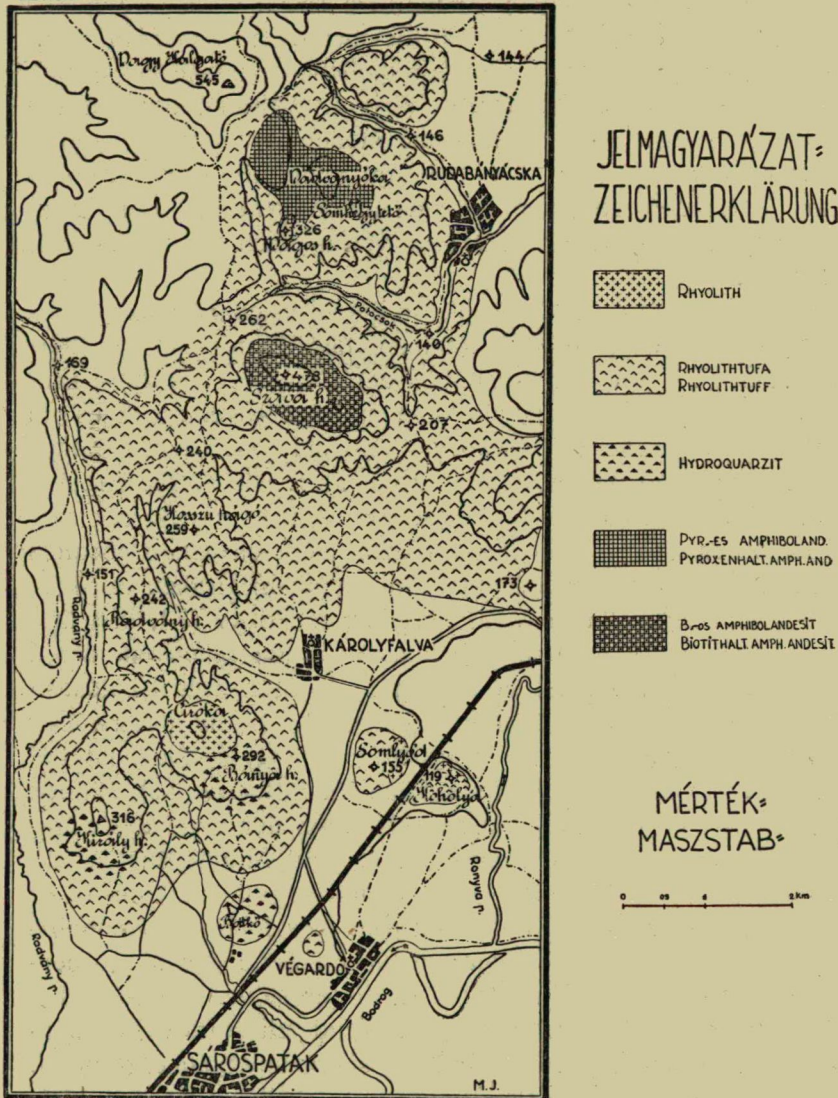
A Tokaj—Hegyalja K-i felében a legrégebb korú képződmény a Végardó környékén lévő Ciróka, Somlyód és Koholya rhyolithja. E hegyek K—Ny irányban helyezkednek el, ellenében az e vidékre jellemző ÉK—DNY, illetve ÉNy—DK irányú törésvonalakkal, ahol a kitörési centrumok leginkább megjelentek. A legnagyobb részükre rhyolithtufa telepszik, mely a benne talált kövületek alapján felső mediterrán korú. Így tehát a rhyolith kitörések sem lehetnek fiatalabbak felső mediterránnál. A rhyolithtufa a vidék uralkodó felszíni kőzete és igen változatos megjelenésű.

A Nagy Hallgató hegycsoporttól D-re elterülő pyroxenes amphibolandesit a Feketehegy és Nagy Hallgató csoport andesitjével van genetikai összefüggésben. Míg azonban az É-i területeken a pyroxennek nagyobb szerepe van, addig itt csak igen kis mennyiségben fordul elő az amphibol mellett. A Szávahegy biotitot tartalmazó amphibolandesitje valószínűleg ugyanezen kitörés fiatalabb tagjának tekinthető. A Nagy Hallgató andesit csoportját úgy SZÁDECZKY (3.), mint HOFFER (9.) felső mediterránnak veszi, vagy legalább is ekkor megkezdődött szerintük a lávaömlés.

Die Umgebung von Rudabányácska und Károlyfalva am Tokaj—Hegyalja schließt sich in westlicher Richtung an die Sátoraljaújhelyer Gebirgsgruppe an (11.). Nördlich ist sie vom Nagy Hallgató und Ritkaberger, südlich von dem gegen Széphalom dahinziehenden tiefen Erosionsgraben, westlich von der westlichen Seite des Szavaberges, weiter von dem aufgefüllten Tal des Radvány—Baches, östlich von der Sátoraljaújhelyer Gebirgsgruppe begrenzt.

Am Gebiet herrscht Rhyolithtuff und Brekzie. Die Rolle

der Rhyolith- und Andesitlaven ist unbedeutend. Der Rhyolithlava der kleinen vulkanischen Kegel der Ciróka, Somlyód und Koholya neben Károlyfalva und Végardó ist das älteste Ge-



bilde des Gebietes. Interessant ist es, daß während die für das Gebiet charakteristische Bruchlinien, auf welchen die meisten Ausbruchszentren liegen, die Richtungen NW—SO

und NO—SW verfolgen, diese drei Kegel sich in der Richtung O—W aufreihen. Sie sind hauptsächlich mit Rhyolithtuff und Brekzie gedeckt und nur am Ciróka ist Rhyolith in größerer Oberflächenausdehnung zu finden. Da reicht es auch ziemlich weit hinunter, ungefähr bis 240 m. über dem Meer. Am Somlyód ist das Rhyolith nur an der östlichen Seite in einem primitiven Steinbruch gut aufgeschlossen, während am übrigen Teil des Berges ein verquarzter, stellenweise etwas kaolinisierter Rhyolithtuff zu finden ist. Am Koholya gibt es Rhyolith nur in der unteren Zone der steilen Seite neben dem Eisenbahnwächterhaus, aber in einem veränderten (kaolinisierten) Zustand.

Im Rhyolithtuff sind viele fremde Einschlüsse zu finden, welche von den älteren Gesteinen des Grundgebirges herkommen (4.). Mit dem Ansteigen der Höhe werden diese Einschlüsse immer seltener. Auf dem höheren Niveau gibt es im allgemeinen Aschentuff, während in den niedrigeren Zonen Rhyolithtuff mit Bimmsstein zu finden ist. Die starke Erosion und die Steinbrüche haben diese auf manchem Ort gut aufgeschlossen und so sind ihre Grenzen ziemlich genau nördlich gen. Über den ausgezeichneten Aufschluß im Graben nördlich von Rudabányácska erwähnt bereits SZÁDECZKY (3.), daß hier eine ungefähr 12 m. hohe Gesteinsmauer zu sehen ist, deren Tafeln in einem Winkel 19° gegen SO neigen. Der Bindestoff ist verwittert und die Mineralbruchstücke fielen heraus. Der Weg, welcher von hier auf den Nagy Hallgató führt, ist tief im Rhyolithtuff eingeschnitten. Auch im Potocsok-Tal, südlich vom Dorfe, ist der Tuff gut zu sehen. An der Seite des Somberg-Gipfels und des Magosberges (an Militär-Karten als Somberg, 329 m., bezeichnet) ist bis auf ungefähr 290 m. Höhe über dem Meer Rhyolithtuff, und erst hier folgt pyroxenhaltiger Amphibolandesit. An der westlichen Seite des Magosberges reicht Rhyolithtuff auch bis zu dieser Höhe. Zwischen den Rhyolithtuffen von Rudabányácska fand ich starke Verquarzungen nur in dem Tal zwischen Magosberg und Somberg-Gipfel. Die meisten sind normale Mineraltuffe stellenweise mit kleinen, Bimmsstein enthaltenden Teilen.

An dem östlichen Abhang des Szavaberges, in dem vom Höhepunkt 207. nördlich liegenden tiefen Weg ist der Tuff

schichtig. Mit steigender Höhe werden die im Tuff eingeschlossenen Rhyolithstücke immer häufiger. Oberhalb der Höhe 300—310 m. über dem Meer schließt sich an den Rhyolithtuff ein rosafarbiger, stark veränderter, stellenweise Biotit enthaltender Amphibolandesit. SZABÓ (1.) nannte das Gestein der oberen Region des Szavaberges für Amphiboltrachyt, welcher nach seiner Meinung auf Rhyolith gelagert ist; in der niederen Regionen finden wir Rhyolithtuff. Rhyolith fand ich nicht, aber es sind stellenweise ansehnliche Rhyolithstücke unmittelbar unterhalb des biotithaltigen Amphibolandesites eingeschlossen. Der Szavaberg liegt in einer ost-westlichen Richtung und hat drei kegelartige Erhebungen. Die östlichste und niedrigste Erhebung besteht aus Rhyolithbrekzie, die zweite und dritte aus biotithaltigem Amphibolandesit. An der Westseite des Berges fand schon SZABÓ (1.) bis zur 260 m. über dem Meer Rhyolithtuff, an dem sich hier nach seiner Benennung Amphiboltrachyt anschließt. Im Jahre 1937. konnte ich infolge der großen Waldrodung den Rhyolithtuff bis 320 m. Höhe über dem Meer folgen. An der Südseite des Berges reicht es bis zur Höhe 120 m. über dem Meer hinauf.

Westlich von Károlyfalva am Hosszú-Pass, und am Radványberg zwischen dem Radvány-Bach und Vermány-Tal ist auch Rhyolithtuff zu finden. Der Tuff des ersterwähnten Ortes ist bimssteinhaltig und chloritisch; in seinen verschiedenen großen Drusen sind Quarz- und Feldspatkristalle zu finden. Am Radványberg ist der Tuff mehr brekzienartig ausgebildet, enthält stellenweise viele Rhyolitheinschlüsse, und ist an der Bergspitze stellenweise verquarzt. Sehr gute Aufschlüsse sind in den westlich von Károlyfalva befindlichen tiefen Wassergräben, dann im Vermány-Tal zwischen Radványberg und Hosszú-Pass zu finden.

Auch am östlichen Abhang des Királyberges, am Cinegeberge, am Bányaberge, weiter an dessen südlichen Teil am Megyer, am niedrigsten Abhang des Ciróka, am Somlyód und Koholya findet sich Rhyolithtuff. Stellenweise ist er stark verquarzt, oft finden wir Hydroquarzit statt seiner: so am Királyberge, am Bányaberge und am Botkő bei der Mühlenfabrik unmittelbar nördlich von Sárospatak. Der Hydroquarzit ist sehr mannigfaltig, häufig ist er schneeweiß und

porzellanartig dicht, aber auch die grauen stark porösen Gesteine sind nicht selten. Die vorigen sind hauptsächlich an der Westseite des Királyberges, im Steinbruch des Királyberges und am Botkő, die letzteren am Bányaberge und am westlichen Saum des newest betriebenen Teiles der Bergwerke am Királyberge zu finden.

Die Andesite sind in zwei Gruppen zu teilen: die eine ist der biotithaltige Amphibolandesit des Szavaberges, die andere der pyroxenhaltige Amphibolandesit westlich von Rudabányácska am Magosberge, Somberg-Gipfel und Nadvanyóka. Die erste Gruppe, also der Andesit am Szavaberge ist aller Wahrscheinlichkeit nach die jüngere der beiden Gruppen. Die pyroxenhaltigen Amphibolandesite gehören genetisch zu der Andesitgruppe des Feketeberges und Nagy Hallgató, sind aber nicht als deren Lavaströme aufzufassen, wie SZÁDECZKY (3.) meinte, sondern sind höchstwahrscheinlich selbständige kleine Ausbrüche. Schon die älteren Forscher haben diese Andesitgruppe als ein vermittelndes Glied zwischen Feketeberg und dem großen Andesitgebiet der Sátoraljaújhelyer Gebirgsgruppe aufgefaßt.

Die Reihenfolge der Gesteinsbildungen an unserem Gebiet ist also die folgende: Rhyolith, Rhyolithtuff, biotithaltiger Amphibolandesit und pyroxenhaltiger Amphibolandesit. Der Rhyolith und dessen Tuff stammen aus dem oberen mediterran, gleichalterig mit ihnen ist aller Wahrscheinlichkeit nach der biotithaltige Amphibolandesit vom Szavaberg; während die pyroxenhaltigen Amphibolandesite von sarmatischem Alter (3,9.) sind.

Pyroxenhaltige Amphibolandesite.

Sie gehören zur Andesitgruppe des Feketeberges und Nagy-Hallgató. Sie bilden die Spitze des Berges westlich von Rudabányácska, dann östlich von ihm den Somberg-Gipfel und nordöstlich den Nadvanyóka. Am Somberg-Gipfel zeigt dieses Gestein eine kugelige Absonderung.

Die Farbe des Gesteins ist am mittleren Teil des Somberges, Somberg-Gipfel und Nadvanyóka dunkelgrau, stellen-

weise von der Chloritisierung grünlich grau. Im ganzen finden wir von der glasingen *Grundmasse* bis zur beinahe ganz durchkristallisierten alle Übergänge. Der Grossteil der Mikrolithen ist Feldspat, während die femischen Mikrolithe eine geringere Rolle spielen. Der durch sekundäre Umwandlung entstandene Pennin hat eine radialstrahlige Ausbildung. Die limonitische Umwandlung ist unbedeutend. Am Somberg-Gipfel sind sehr dünne Adern durch Quarzkörnerreihen ausgefüllt, die maximale Größe der einzelnen Körner ist $70\ \mu$. Teile mit Calcit in der Grundmasse habe ich nur in den Gesteinen am südlichen Teil des Nagy-Hallgató und auf dem Somberg-Gipfel beobachtet. Die zerstreuten Magnetitkörner sind selten größer als $0.01\ \text{mm}$.

Von den porphyrischen *Feldspaten* sind nur die kleineren Individuen idiomorph, während die größeren brüchig oder abgerundet sind. Albit-Zwillinge sind ziemlich allgemein, Karlsbader Zwillinge gibt es nur wenige, Periklin ist geradezu selten. Die Zwillingsslamellen sind sehr schmal, ihre Zahl ist gewöhnlich klein. Die isomorphe Zonenstruktur ist sehr häufig, seltener ist aber die Rekurrenz. Es gibt verschiedene Arten zwischen Ab_{35} und Ab_{57} . Die Kaolinisierung beschränkt sich hauptsächlich auf das Innere der größeren Individuen. Am Somberg-Gipfel und am Nagy-Hallgató kommt auch Verkalkung vor. Der größte Teil des Calcit zeigt eine radialstrahlige Ausbildung. Die Wandungen der Risse sind hie und da durch Limonit gefärbt. Als Einschlüsse kommen Glas häufig, Magnetit, Rutil, Zirkon und Gas seltener vor. Manche Kristalle enthalten sehr viele winzige, näher nicht bestimmbare Einschlüsse, welche manchmal auf gewisse Wachstumszonen beschränkt sind.

Zwischen den wenigen femischen Mineralien herrscht die *Hornblende* vor. Sie bildet oft Zwillinge nach (100). Die Farbe der frischen Hornblende wechselt von grün bis braun. Ihr Pleochroismus ist: n_γ = grünlichbraun, n_β = gelbgrün, n_α = hellgelb. $n_\gamma : c = 12^\circ - 20^\circ$. Die Hornblende ist oft vererzt. Im Anfangsstadium ist der Kristall mit einem Erzrahmen umgeben, später bleibt nur der innerste Kern unberührt, oft aber ist der ganze Raum des Hornblendekristalls durch eine Magnetitkörnermasse ausgefüllt. An der Nordseite

des Somberges ist ein Teil der Hornblende in Pyroxen umgewandelt. Einschlüsse sind Feldspat mit Zwillingleisten und Magnetit.

Im Vergleich zu den Gesteinen des Feketeberges und Nagy-Hallgató findet sich in diesem Gebiet wenig Pyroxen, und auch von dem ist der Großteil *Hypersthen*, dessen Größe max. 0·5—0·6 mm. sein kann. Er bildet oft Gruppen mit Augit. Sein Pleochroismus ist schwach und zeigt meistens ein wenig Serpentinisierung. Die Vererzung ist hier nicht so stark, wie bei der Hornblende. Die Chloritisierung ist schwach. Einschlüsse: Feldspat, Magnetit, selten Glas.

Der wenige *Augit* erscheint gewöhnlich in Form zerbrochener Körner. In der Hauptsache ist er gewöhnlicher Augit und nur ein ganz kleiner Teil steht zum *Diopsidaugit* nahe. Selten sind die Kristalle durch einen Erzrahmen umgeben. Häufigste Einschlüsse sind Magnetitkörner, seltener Feldspat und Hypersthen, ganz selten Glas.

Bei den glasigen Gesteinen macht die Grundmasse im allgemeinen 65—70% aus, während bei den übrigen nur 60—65%. Die Menge der Feldspate ist hauptsächlich am Nadványóka gross (43—45%). Hornblende war in den Gesteinen am Somberg-Gipfel ausnahmsweise mit sogar 10% vertreten. Mittelwerte der Prozentzahlen räumlicher Zusammensetzung: Grundmaße 60%, Feldspat 34%, Hornblende 4%, Hypersthen, Magnetit, Augit, usw. 2%.

Biotithaltige Amphibolandesite.

Diese bilden die zweite und dritte Erhebung des Szava-berges. Ein solcher Andesit ist westlich von hier am nächsten erst in der Umgebung von Komlóská (10.) anzutreffen. Das Gestein ist rosafarbig, stark porös, aber doch ziemlich fest zusammenhaltend. Es ist von den Kieselsäurelösungen ganz durch- und durchgetränkt. Die kleinen Drusen sind oft mit Chlorit ausgefüllt.

In der *Grundmasse* gibt es nur wenigen Feldspat und fe-mische Mikrolithe, aber desto mehr sekundär hineingeratenen Quarz, der hie und da den Platz der porphyrischen Feldspate ausfüllt (10.). Diese kleinen Quarzkörnchen enthalten viele

winzige Einschlüsse. Häufig sind in der Grundmasse Magnetitkörnchen, außerdem Limonitaggregate, die durch Zersetzung aus dem Magnetit zustande gekommen sind.

Herrschendes Mineral ist der *Feldspat*, welcher meistens Albit-, untergeordnet Karlsbader Zwillinge bildet. Die Zahl der Albit-Zwillingslamellen ist gewöhnlich klein. Zonenausbildung selten. Arten zwischen Oligoklasandesin und Andesin (Ab_{25} — Ab_{48}). Er wird meistens sericitisiert; Kaolinisierung unbedeutend. Enthält viele Einschlüsse, hauptsächlich Magnetit mit Limonit, aber auch Apatit, Zirkon, Rutil und Gasbläschen kommen vor.

Die Menge der *Hornblende* ist nur in den Spitzenzonen bedeutender. Sie ist in großer Maße vererzt. Die Stelle der ganz vererzten Hornblende wird manchmal von Quarz eingenommen. Als Einschlüsse sind in ihr Feldspate mit Zwillingen zu erkennen. Die Größe des *Biotites* ist max. 0.3 mm. Diese kleinen Blätter und Fetzen sind frisch, ihr Pleochroismus ist normal.

Die Prozentzahl der räumlichen Zusammensetzung des Gesteins ist im Mittelwert die folgende: Grundmasse 65%, Feldspat 23%, Hornblende 10%, Biotit, Magnetit, usw. 2%. Der sekundär ausgeschiedene Quarz macht stellenweise 6—8% aus.

Rhyolithtuffe und Rhyolithbrekzien.

Ihre Erscheinungsform ist je nach der Vorkommensstelle verschieden. Vom Aschentuff bis zum Bimssteintuff kommen sie in manchen Variationen vor, sind stellenweise sogar brekziös, anderswo wieder verquarzt (Királyberg).

Im allgemeinen sind sie lichtgrau, an einigen Stellen des Szavaberges und am Hosszú-Pass grünlichgrau, am Radványberge und am südlichen Teil des Hosszú-Passes bräunlichgrau oder gelblichgrau. Während die an den nördlichen Stellen des Gebietes vorkommenden Tuffe nicht sehr porös sind, finden wir in den Tuffen des Radványberges, Bányaberges und Hosszú-Passes 3—4 cm. große Drusen und noch größere Stellen mit Bimsstein. Die Drusen sind mit Ton oder mit Chlorit gefüllt. In den Drusen habe ich auch 5 mm. große

daraufgewachsene korrodierte Quarzkristalle und 2 mm. großen Sanidin gefunden (östlicher Teil des Radványberges). An der niedrigsten Erhebung des Szavaberges und am nördlichen Abhang des Radványberges haben sie eine brekziöse Ausbildung, während am südwestlichen Teil des Bányaberges und am Koholya die Kaolinisierung sehr auffallend ist. An der südwestlichen Seite des Bányaberges, 290 m. über dem Meer wird auch ein Bergwerk im Betrieb gehalten, zwecks der Gewinnung des kaolinisierten Rhyolithtuffes.

Der *Bindestoff* ist meistens hellgrün, stellenweise limonithaltig. Größtenteils ist er ein isotropes Glas. Am Hosszú-Pass sind die verschieden großen Bimmssteinstücke charakteristisch, an dem höheren Teilen des Szavaberges, am Királyberge, Ciróka, Somlyód und Koholya die Rhyolith-Grundmassenstücke. Am Szavaberge und in den Gesteinen an beiden Seiten des Potocsok-Tales finden wir viele vom Grundgebirge herstammenden fremden Einschlüsse, bis zur 2 mm. Größe. Ihr größter Teil ist Glimmerschiefer und Tonschiefer, während die Quarzitstückchen eine untergeordnete Rolle spielen.

Zwischen den Minarelbuchstücken herrscht am nördlichen Teil des Gebietes *Feldspat*, am Radványberg und Hosszú-Pass sind *Glimmer* und *Quarz* auch bedeutend. Kleine Rolle spielen die Mineralstücke am Királyberge und Bányaberge.

Zwischen den Feldspaten ist *Sanidin* höchstens 1 mm. gewöhnlich xenomorph. Selten sind Karlsbader Zwillinge. Der Sanidin ist viel frischer als der Plagioklas. Einschlüsse sind sehr selten, und auch diese bestehen aus Glas oder Gasbläschen. Der *Plagioklas* ist etwas größer (max. 1.2 mm.). Während Plagioklas in den Gesteinen des Szavaberges und Somberg-Gipfels nur in kleiner Menge vorkommt und beinahe ganz ohne Zwillingsbildungen ist, kommt er am Hosszú-Pass und Radványberge in gleicher Menge mit dem Quarz vor. Karlsbader Zwillinge und vielfache Albit-Zwillinge sind häufig. Zonenausbildung sehr selten. Arten zwischen Oligoklas und Oligoklasandesin (Ab_{12} — Ab_{23}). Chemische Umwandlungen sind häufig; hie und da nur trübgraue Farbe, meistens Kaolinisierung, selten Calcitisierung. Resorption ist selten. Als Ein-



schlüsse kommen Glas und Gasbläschen neben Magnetit und Zirkon vor; letztere sind auch im Bindestoff zu finden.

Quarz ist im allgemeinen der herrschende Bestandteil. In den meisten Fällen ist er ein unregelmäßiger Splitter, sehr selten ist der bipyramidische Durchschnitt. Oft ist er korrodiert, sogar resorbiert. Die Korrosionsdrusen sind oft mit glasigem Bindestoff ausgefüllt. Einschlüsse sind Gasbläschen und steife Libellen.

Femischer Bestandteil ist der *Biotit*, in max. 0.8 mm. großen Lamellen, welche an den Enden blättrig zerspaltet sind, manche Lamellen sind wellig gekrümmt. Einschlüsse sind Feldspat, Zirkon, Magnetit. Auch *Muskovit* ist nicht selten; es ist immer zu beweisen, daß er ein fremder Einschluß ist.

Die Verquarzung der Tuffe ist beinahe am ganzen Gebiet eine allgemeine Erscheinung. In dem entstandenen weißlichen Hydroquarzit (quarzitischen Tuff) sind porphyrischer Quarz und Feldspat sehr selten, übrigens bestehen sie aus winzigen Quarzkörner mit etwas Magnetit. Ausser dem Quarz habe ich nur an der nordwestlicher Seite des Királyberges in der Druse eines brekziösen Gesteins *Tridymit*, und am Südabhang des Bányaberges eine faserige Quarzart, welche sich für *Quarzin* erwies, gefunden.

Rhyolithe.

Die Rhyolithe an Ciróka, Somlyód und Koholya sind die ältesten Gebilde der östlichen Hälfte des Gebirges. In ihrer hellgrauen, rosagrauen, stellenweise etwas porösen Grundmasse ist meistens Sanidin — nicht selten 1—2 cm. groß — zu finden. Diese Feldspatart erwähnt bereits SZABÓ (1.); später hat sich KRENNER (2.) damit befaßt, der sie für Oligoklas bestimmte. Aus diesen Rhyolithen beschrieb MIKLÓS VENDL (5.) auf Grund kristallographischer Messungen Zwillinge, nach den Bavenoer, Meanebacher und Karlsbader Gesetzen verwachsen. Bedeutend seltener ist der meistens bipyramidische Quarz, welcher aber höchstens 6—8 mm. gross ist. Selten ist Biotit. HOFFER (9.) erwähnt demgegenüber großen Biotitgehalt. Die Gesteine am Ciróka und Somlyódberge sind stark verquarzt, während am Koholya die Kaolinisierung in Vordergrund tritt.

Da ist das Gestein schneeweiß, in ihm sind grauer Feldspat, Quarz und Biotit zu finden. Guten Aufschluss findet man nur im primitiven Steinbruch an der Ostseite des Somlyódberges, dann an der nordöstlichen Seite des Koholya am steilen Abhang über dem Hochwassergebiet des Ronyha-Baches.

Die vitrophyrische *Grundmasse* ist meistens felsitisch, ein kleiner Teil mikrogranitisch. Dies wird hie und da durch 2—3 mm. großen kristallitischen Stellen unterbrochen. Einige Gesteine sind mit sehr kleinen Magnetitkörnchen durchgestreut. Am glasigsten ist das Gestein des Koholya, stellenweise ist die Devitrifikation eben nur begonnen; in ihm sind kleine radialstrahlige feldspatähnliche Haufen zu finden. Häufig ist die Verquarzung. Selten sind die in der Grundmasse völlig unregelmässig verteilten Glimmerfetzen.

Herrschendes porphyrisches Mineral ist der *Sanidin*. Zwillingsbildung konnte ich nur ziemlich selten beobachten, und zwar nach dem Karlsbader Gesetz. Einschlüsse sind Gasbläschen und Glas. Der Plagioklas ist meistens etwas trüb grau. Zwillingsbildung (Albit und Karlsbad) häufiger, als beim Sanidin. Zonenausbildung selten. Abarten *Oligoklas* und *Oligoklasandesin* ($Ab_{12}-Ab_{24}$). Es sind Kaolinisierung, seltener Sericitisierung zu beobachten. Ausser Gas- und Glaseinschlüsse enthält er auch hie und da noch Magnetit.

Die Gestalt des porphyrischen *Quarz* ist meistens xenomorph, auf die ursprüngliche Gestalt kann man höchstens aus den in ihm vorkommenden negativen Kristallen folgern. Magmatische Korrosion ist ziemlich häufig. Die Korrosionsdrusen sind 0.03—0.1 mm. groß und sind von der glasigen oder quarzigen Grundmasse ausgefüllt. Die Einschlüsse sind meistens Gasbläschen.

Der *Biotit* ist in den Dünnschliffen meistens nur in Fetzen zu finden. Pleoroismus normal. In den Biotiten habe ich keine Einschlüsse gefunden.

Mittelwerte der räumlichen Zusammensetzung des Gesteins: Grundmasse 65%, Sanidin 17%, Plagioklas 8%, Quarz 9%, Biotit, usw. 1%.

An Schluss meiner Abhandlung spreche ich dem Präsidium des Landesstipendienrates für die inländische Forschungsunterstützung, sowie Herrn Professor S. von SZENTPÉTERY, dem Direktor des mineralogischen und geologischen Univ. Institutes, der mir die zu den Untersuchungen notwendigen Instrumente zur Verfügung stellte und mich mit seinen wertvollen Ratschlägen während der Arbeit unterstützte, meinen Dank aus.
Szeged, 1939.

Irodalom — Schrifttum :

1. SZABÓ JÓZSEF: A Tokaj-Hegyalja és környékének földtani viszonyai. Math. term. tud. Közl. IV. 1866. S.: 226—303.
2. KENNER JÓZSEF: Egy harmadkori magyarhoni trachyt földpátjáról. Term. tud. Társ. Közl. 1867. VII. S. 344—352.
3. v. SZÁDECZKY, GYULA: Das nordwestlich von Sátoraljaújhely zwischen Rudabányácska und Kovácsvágás liegende Gebiet in geologischer und petrographischer Hinsicht. Földtani Közlöny Band XXVII. 1897. S. 349—385.
4. SZÁDECZKY GYULA: A zempléni szigethegység geológiai és közettani tekintetben. K. M. Term. tud. Társ. 1897.
5. VENDL MIKLÓS: A végardói Somlyód hegy rhyolithjának földpátja. Akad. Math. term. tud. Értesítő. XXXIX. Bd. 1922. S. 174—177.
6. v. PÁLFY, MÓRIC: Beiträge zur Reihenfolge der tertiären Eruptivgesteine des Tokajer Gebirges. Földtani Közlöny, Band LVII. 1927. S. 149—152.
7. v. PÁLFY, MÓRIC: Studien im Eperjes—Tokajer Gebirge. Jahresberichte der Kgl. Ung. Geologischen Anstalt über die Jahre 1925—1928. S. 186—190.
8. LIFFA, AURÉL: Beiträge zur Kenntnis der geologischen Verhältnisse der Umgebung von Telkibánya, Hollóháza, Nagybózsza, Komlós und Pálháza. Jahresberichte der Kgl. Ung. Geologischen Anstalt über die Jahre 1925—1928. S. 179—181.
9. HOFFER ANDRÁS: Geológiai tanulmány a tokaji hegységből. A debreceni Tisza István Tud. Társ. Honismeretető Bizotts. kiadv. Bd. II. Debrecen 1925.
10. vitéz LENGYEL, ENDRE: Die geologischen und petrographischen Verhältnisse der Umgebung von Komlóska. Acta chem. min. et phys. Tom. III. 1934. S. 126—148.
11. MEZŐSI, JÓZSEF: Die petrographischen Verhältnisse der Gebirgsgruppe von Sátoraljaújhely. Acta chem. min. et phys. Tom. VI. 1938. S. 160—175.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef
Universität in Szeged.

Direktor: Prof. Dr. Á. v. KISS.

Über die Neutralsalzwirkung bei der Reaktion zwischen Acetaldehyd und Chlor.

Von Á. v. KISS und A. URMÁNCZY.

Mit vier Abbildungen im Text.

Einleitung.

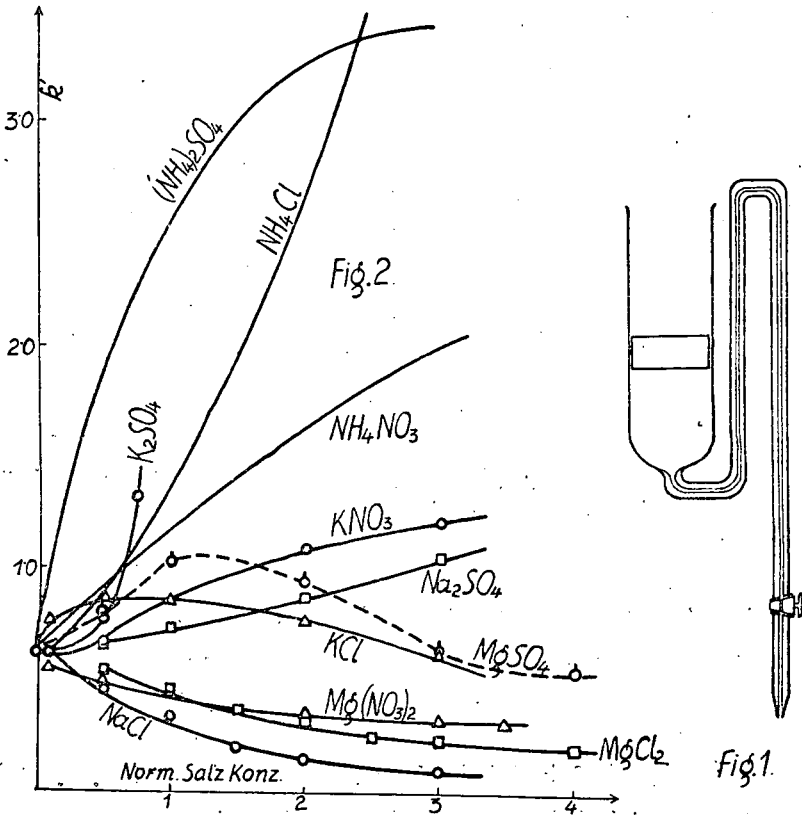
Vor einigen Jahren wurde die Neutralzwirkung bei der Reaktion zwischen Ameisensäure und Jod untersucht (1). Die dort gefundenen Gesetzmäßigkeiten haben uns veranlaßt, auch die Reaktion von Acetaldehyd und Chlor auf ihre Neutralsalzwirkung zu untersuchen. Über die Resultate dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten. Die Versuche hat Falus (2) auf Veranlassung von Kiss während ihrer Doktorarbeit ausgeführt. Die Versuchsdaten hat Urmánczy im Besitze der Konstanten der Chlorgleichgewichte (3) neu berechnet.

Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Um den eventuellen Chlorverlust während der Reaktion zu vermeiden, wurden die Versuche in einem aus Fig. 1 ersichtlichen Reaktionsgefäß ausgeführt. Dieses konnte oben mit einem gut passenden, verschiebbaren Schwimmer verschlossen werden. Die vorgewärmten Reaktionskomponenten wurden in dem im Thermostat befindlichen Reaktionsgefäß miteinander vermischt und dann der Schwimmer oben angesetzt.

Die Proben wurden in entsprechenden Zeiten bei geöffnetem Hahn durch das Kapillarrohr in einen abgewogenen, mit Jodkalilösung beschickten Erlenmeyerkolben mit Glaßtöpsel hereingelaßen und nach dem Gewicht gewogen. Bei konzentrierteren als 0,1 mol Lösungen wurde die Dichte der Lösung berücksichtigt. Das freigemachte Jod wurde mit 0,01 mol Natriumthiosulfatlösung, Stärkelösung als Indikator, titriert.

Diese Einrichtung gestattet eine rasche und genaue Entnahme der Proben. Wie wir uns aus den, der Kürze wegen hier nicht wiedergegebenen Versuchen überzeugen konnten, findet keine merkbare Konzentrationsänderung der Reaktionskomponenten nach mehrtägigem Stehen derselben im Reaktionsgefäß, statt. Alle Versuche wurden im Dunkel bei $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$ ausgeführt.



Die Chlidlösung wurde immer frisch im Dunkel bereitet. Das Chlor wurde aus konzentrierter Salzsäure mit Kaliumhyper-manganat hergestellt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes wurden bei den Versuchen ohne Chloridzusatz aus dem Reaktionsgemisch, bei den Versuchen mit Chlorionenzusatz aus der Ausgangslösung Proben in $0,2 \text{ mol}$ Natriumsulfidlösung hinein-

gelassen. Dann wurde die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, das Schwefeldioxyd verkocht und der Chlorionengehalt gravimetrisch als Silberchlorid bestimmt.

Die Aldehydkonzentrationen der Ausgangslösungen wurden jodometrisch (4) bestimmt. Eine bekannte Menge Lösung wurde mit überschüssigem Alkalihydrosulfit vermischt und dann Jodlösung zugegeben. Das von dem freien Hydrosulfit nicht reduzierte Jod wurde mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Die bekannt konzentrierten Aldehydlösungen wurden dann beim Bereiten des Reaktionsgemisches entsprechender Weise verdünnt. Die Aldehydkonzentration des Reaktionsgemisches wurde aus der Titeränderung des Chlors ermittelt. Dementsprechend wurde der freie und gesammte Chlorgehalt der Reaktionslösung bestimmt, aus dieser Differenz die Aldehydkonzentration berechnet. Bei Versuchen mit Chloridzusatz diente die durch graphische Extrapolation ermittelte Anfangskonzentration des Chlors zur Berechnung.

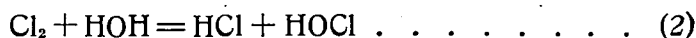
Die benützten Neutralsalze waren p. a. Praeparate von Merck und von Schering-Kahlbaum, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Das Acetaldehyd puriss. von Schuhardt wurde entsprechender Weise gereinigt. Zur Bereitung der Lösungen wurde aus Jenaer Glasgefäß überdestilliertes Wasser benützt.

Über den Mechanismus der Reaktion und die Berechnung.

In verdünnten wässrigen Lösungen geht die Reaktion zwischen Aldehyd und Chlor der stöchiometrischen Bruttogleichung:



gemäss vor sich. Wenn die Hydrolyse des Chlors:



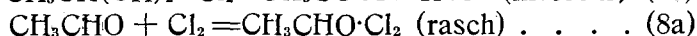
beachtet wird, bekommt man bimolekular gerechnet gute Konstanten (5). Mit einer Substitution nach den Gleichungen:



bzw. mit der Reaktion zwischen unterchloriger Säure und Aldehyd:



braucht man nicht zu rechnen (5, 6). So kann die Reaktion (1) den Mechanismus haben:



Da die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (7a) bzw. (8a) nicht bekannt sind, kann nicht entschieden werden, welcher von den erwähnten Fällen in der Wirklichkeit bestehen wird. Die Untersuchungen von Wieland (7) beachtet, wird der Mechanismus der Reaktion (1) durch die Gleichungen (7a) und (7b) wiedergegeben. So besteht die Gleichung:

$$dc/dt = k' [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2] [\text{Cl}_2] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

Die Konzentration von $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ giebt die Gleichung (7b) an:

$$K_1 = [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2] / [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2.$$

Die Konzentration von $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ aus der Formel 2 in die Gleichung 1 eingesetzt und $k' K_1 [\text{H}_2\text{O}] = k$ gesetzt erhält man:

$$dc/dt = k [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{Cl}_2] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

Wenn die molaren Anfangskonzentrationen von Cl_2 bzw. von CH_3CHO mit a bzw. mit b die bis zur Zeit t umgewandelte Stoffmenge mit x , die nach der Gleichung (2) hydrolysierte Chlormenge mit y bezeichnet werden, so kann Formel 3 folgend geschrieben werden:

$$dx/dt = k (a - x - y) (b - x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

Die Titrationsdaten geben die gesammte, d. h. hydrolysierte und die nicht hydrolysierte Chlormenge an. Wenn der durch die Zersetzung der unterchlorigen Säure gebildete Salzsäuregehalt des Chlorwassers mit c' , die zugesetzte Säurekonzentration mit c bezeichnet werden, bekommt man für y nach der Formel 3 eine Gleichung dritten Grades. Da die Berechnungen mit dieser Formel ziemlich umständlich sind, so wurden nur einige Reaktionen ohne Säurezusatz verfolgt. Bei den definitiven Versuchen zur Untersuchung der Neutralsalzwirkung

wurde voraus so viel Salzsäure zugegeben, dass dadurch die Hydrolyse des Chlors zurückgedrängt wurde, und so vernachlässigt werden konnte. So lautet die Formel 4:

$$dx/dt = k' (a-x) (b-x) \dots \dots \dots 5.$$

In Gegenwart von Chlorionen besteht das Gleichgewicht:



Da die Trichlorionen mit dem Aldehyd mit keiner messbarer Geschwindigkeit reagieren (2,6) kann Formel 5 folgend geschrieben werden:

$$dx/dt = k_1 (a-x-z) (b-x) \dots \dots \dots 6.$$

Die Trichlorionenkonzentration (z) gibt angenähert die Formel:

$$K_2 = [\text{Cl}'] \cdot [\text{Cl}_2] / [\text{Cl}'_3] = c (a-x-z)/z \dots \dots \dots 7.$$

an. Die K_2 -Werte wurden aus einer früheren Arbeit übernommen (3).

Um die Berechnungen zu vereinfachen wurde mit der Differentialform der Gleichungen 5 und 6 intervallenweise gerechnet. Den Gang der Berechnungen zeigen die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Versuche. Um Raum zu sparen werden bei den übrigen Versuchen nur die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten in der Tabelle 2 zusammengestellt. Wie aus den Daten der Tabelle 1 ersichtlich, lassen die benutzten Neutralsalze den angegebenen Mechanismus der Reaktion unverändert. So ist sie zur Untersuchung der eingangs gestellten Frage geeignet.

Die Neutralsalzwirkung und ihre Komponenten.

Nach Erönsted (1,8) besteht für die Geschwindigkeitskonstante die Beziehung:

$$k = h_r h_m f_a f_b / f_{ab} = h_r h_m F = h F \dots \dots \dots 8.$$

h ist von dem Medium unabhängig und charakterisiert die Reaktion. h und F tragen die Medium- und die primäre kinetische Salzwirkung in die Rechnung. Die sekundäre kinetische Salzwirkung und die Mediumwirkung fallen außerhalb des Rahmens dieser Gleichung.

Die sekundäre kinetische Salzwirkung muß beim Berechnen der Konzentration der Reaktionskomponenten beachtet

werden. Die Katalyse wird mit einer neuen Reaktionsgleichung, bzw. Geschwindigkeitskonstante in die Rechnung getragen.

Tabelle 1.

t Min.	x''	z	k_i	k'
0,50 mol HCl, $a = 0,00999$, $b = 0,01652$ mol. $K_2 = 4,00$.				
0	—	0,00111	—	—
3	0,00031	0,00107	(0,649)	(0,576)
9	0,00080	0,00102	0,693	0,617
15	0,00137	0,00096	0,682	0,605
23	0,00191	0,00090	0,702	0,623
32	0,00260	0,00082	0,683	0,607
45	0,00339	0,00073	0,693	0,617
65	0,00433	0,00063	—	—
Mittel:			0,691	0,614
0,50 mol HCl, 2,00 mol $MgCl_2$, $a = 0,00900$, $b = 0,01986$ mol. $K_2 = 2,53$.				
0	—	0,00324	—	—
5	0,00044	0,00309	0,566	0,204
20	0,00069	0,00299	0,543	0,197
25	0,00106	0,00287	0,573	0,207
43	0,00140	0,00274	0,554	0,201
50	0,00176	0,00261	0,556	0,200
68	0,00206	0,00251	0,573	0,207
102	0,00300	0,00216	—	—
Mittel:			0,561	0,203
0,50 mol HCl, 2,00 mol $NaNO_3$, $a = 0,00976$, $b = 0,01337$ mol. $K_2 = 4,60$.				
0	—	0,00880	—	—
5	0,00053	0,00833	0,666	0,596
13	0,00093	0,00796	0,692	0,622
19	0,00147	0,00748	0,682	0,616
27	0,00180	0,00718	0,686	0,620
42	0,00270	0,00637	0,692	0,624
52	0,00305	0,00603	0,686	0,620
70	0,00384	0,00534	—	—
Mittel:			0,684	0,616
0,50 mol HCl, 0,50 mol KNO_3 , $a = 0,01018$, $b = 0,2000$ mol. $K_2 = 7,00$.				
0	—	0,00068	—	—
2	0,00037	0,00065	0,713	0,665
4	0,00052	0,00064	0,724	0,676
9	0,00122	0,00060	0,698	0,653
15	0,00176	0,00056	0,703	0,656
18	0,00215	0,00053	0,742	0,693
28	0,00300	0,00048	0,727	0,679
36	0,00367	0,00043	—	—
Mittel:			0,718	0,670

Tabelle 1. (Fortsetzung)

0,50 mol HCl, 0,05 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mol, $a = 0,00747$, $b = 0,01327$ mol. $K_2 = 4,20$.

t Min.	x	z	k_1	k'
0	—	0,00079	—	—
5	0,00040	0,00075	0,603	0,543
14	0,00070	0,00072	0,607	0,543
18	0,00100	0,00069	0,608	0,544
34	0,00154	0,00063	0,607	0,542
39	0,00182	0,00060	0,621	0,553
59	0,00240	0,00054	0,607	0,542
77	0,00296	0,00048	—	—
Mittel:			0,609	0,544

0,50 mol HCl, 1,00 mol Na_2SO_4 , $a = 0,01122$, $b = 0,01286$ mol. $K_2 = 4,20$.

0	—	0,00119	—	—
5	0,00049	0,00114	0,928	0,830
9	0,00099	0,00109	0,985	0,878
16	0,00165	0,00102	0,973	0,870
25	0,00246	0,00093	0,951	0,848
34	0,00307	0,00087	0,935	0,835
45	0,00378	0,00079	0,965	0,862
58	0,00447	0,00072	—	—
Mittel:			0,956	0,854

0,50 mol HCl, 0,25 mol MgSO_4 , $a = 0,01370$, $b = 0,1238$ mol. $K_2 = 4,40$.

0	—	0,00140	—	—
5	0,00040	0,00136	0,894	0,802
8	0,00100	0,00130	0,923	0,828
15	0,00160	0,00123	0,933	0,848
18	0,00210	0,00118	0,866	0,777
27	0,00270	0,00112	0,877	0,787
31	0,00320	0,00107	0,887	0,800
40	0,00370	0,00102	—	—
Mittel:			0,897	0,807

0,50 mol HCl, 0,375 mol K_2SO_4 , $a = 0,00904$, $b = 0,0200$ mol. $K_2 = 6,80$.

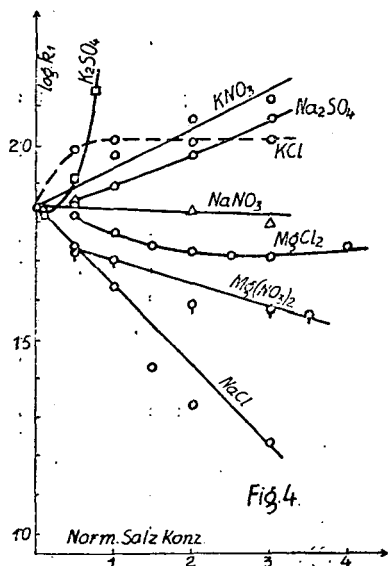
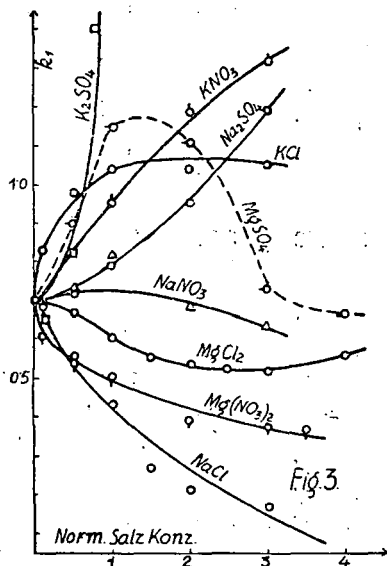
0	—	0,00062	—	—
2	0,00035	0,00059	1,40	1,23
4	0,00088	0,00056	1,51	1,41
7	0,00145	0,00052	1,45	1,25
9	0,00185	0,00049	1,36	1,25
14	0,00257	0,00044	1,44	1,34
16	0,00295	0,00042	1,24	1,15
21	0,00340	0,00039	—	—
Mittel:			1,40	1,27

Tabelle 2.

Mol Salzkonz.		a	b	K ₂	k ₁	k'
NaCl	—	0,00999	0,01652	4,00	0,697	0,618
	0,10	0,00429	0,02750	5,00	0,680	0,610
	0,50	0,00594	0,01522	5,20	0,555	0,454
	1,00	0,01146	0,02352	5,10	0,432	0,334
	1,50	0,00450	0,03686	4,90	0,272	0,200
	2,00	0,00796	0,04301	4,60	0,214	0,144
	3,00	0,00536	0,03686	4,20	0,171	0,096
KCl	0,10	0,00462	0,02179	6,30	0,832	0,754
	0,50	0,00370	0,03580	6,90	0,980	0,854
	1,00	0,00520	0,02850	6,90	1,04	0,849
	2,00	0,00430	0,02690	6,20	1,04	0,760
	3,00	0,00310	0,02640	5,50	1,05	0,633
MgCl ₂	0,25	0,01490	0,02088	4,40	0,668	0,543
	0,50	0,01700	0,02088	4,30	0,605	0,451
	0,75	0,01220	0,02088	3,67	0,558	0,361
	1,00	0,00968	0,01828	3,40	0,534	0,304
	1,25	0,01080	0,02088	3,10	0,528	0,248
	1,50	0,00962	0,01986	2,90	0,520	0,236
	2,00	0,00900	0,01986	2,53	0,561	0,203
KNO ₃	0,50	0,01018	0,02000	7,00	0,718	0,670
	1,00	0,01408	0,02933	6,90	0,957	0,856
	2,00	0,01012	0,02933	6,20	1,190	1,091
	3,00	0,00823	0,02000	5,50	1,320	1,212
NaNO ₃	0,50	0,01236	0,01337	5,20	0,732	0,666
	1,00	0,01257	0,01337	5,10	0,823	0,752
	2,00	0,00976	0,01337	4,60	0,684	0,616
	3,00	0,00863	0,01327	4,20	0,631	0,564
Mg(NO) ₂	0,05	0,00747	0,01327	4,20	0,609	0,544
	0,25	0,00735	0,01327	4,40	0,542	0,488
	0,50	0,01328	0,01327	4,30	0,510	0,444
	1,00	0,01080	0,01327	3,40	0,393	0,351
	1,50	0,00927	0,01280	2,90	0,378	0,325
	1,75	0,00769	0,01280	2,90	0,371	0,316
K ₂ SO ₄	0,05	0,01059	0,02000	6,40	0,656	0,607
	0,25	0,01051	0,2000	7,00	0,822	0,756
	0,38	0,00904	0,2000	6,80	1,400	1,270
Na ₂ SO ₄	0,25	0,01258	0,1286	5,20	0,712	0,649
	0,50	0,01194	0,01293	4,90	0,797	0,724
	1,00	0,01122	0,01286	4,20	0,956	0,854
	1,50	0,00676	0,01286	3,80	1,190	1,048
MgSO ₄	0,25	0,01370	0,01238	4,40	0,897	0,807
	0,50	0,01314	0,01253	4,00	1,150	1,023
	1,00	0,01218	0,01253	3,00	1,10	0,943
	1,50	0,00993	0,1355	2,60	0,730	0,612
	2,00	0,00982	0,01355	2,30	0,671	0,553

Im Sinne des Gesagten können Neutralsalze die Geschwindigkeit der besprochenen Reaktion durch die primäre und sekundäre kinetische Salzwirkung, durch die Mediumwirkung und durch die Katalyse beeinflussen. Die angeführten Versuchsdaten (Tabelle 2) sprechen für keine katalytische Wirkung der benützten Neutralsalze. So brauchen wir mit dieser Wirkung nicht zu rechnen.

Die durch die Bildung der Trichlorionen (Reaktion 2)



verursachte kinetische Salzwirkung wurde beim Benützten der richtigen K_2 -Werte berücksichtigt. Den starken Einfluß dieser Wirkung auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zeigen Fig. 2 und 3, in welchen die k' und k_1 Werte gegen Salzkonzentrationen aufgetragen wurden.

Die sekundäre kinetische Salzwirkung der Reaktion (7a) konnten wir ohne Kenntnis der K_1 -Werte nicht eliminieren. Nicht einmal deren Größe konnte geschätzt werden.

Auch die primäre kinetische Salzwirkung der Reaktion (7b) konnte nicht eliminiert werden, da die Aktivitätskoeffizienten der Reaktionskomponenten (f_a und f_b) bzw. des kritischen Komplexes (f_{ab}) nicht bekannt sind. Bei einer Reaktion von Nulltypus macht dies nicht viel aus und wird ungefähr

von der gleichen Größe sein, wie bei der Reaktion zwischen Ameisensäure und Jod (1).

Bei der Reaktion zwischen Ameisensäure und Jod befolgt die reine Mediumwirkung ein einfaches Gesetz:

$$\log h = \log h_0 + Ac \dots \dots \dots 9.$$

Hier bedeuten h_0 bzw. h die Brönsted'schen Geschwindigkeitskonstanten in reinem Wasser, bzw. in Neutralsalzlösungen, c die normale Salzkonzentration und A eine von den Neutralsalzen abhängende Konstante. Der nicht lineare Verlauf der Kurven (Fig. 4) weist auf die Wirkung der nicht eliminierten primären und sekundären kinetischen Salzwirkung hin.

Zusammenfassung.

Es wird der Mechanismus der Reaktion zwischen Acetaldehyd und Chlor angegeben und die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25° C im Dunkel in Lösungen von verschiedenen Neutralsalzen gemessen.

Es werden die Komponenten der Neutralsalzwirkung angegeben und eine Trennung derselben versucht.

Szeged (Ungarn) April 1940.

Schrifttum.

1. Á. v. Kiss und A. Urmánczy: Z. anorg. allg. Chem. 213 (1933) 353.
2. M. Falus: Dissertation Szeged 1931.
3. Á. v. Kiss und A. Urmánczy: Acta Chem. Min. Univ. Szeged. 6 (1938) 35.
4. L. Langendeik: Rec. trav. chim. Pays-Bas 46 (1927) 218.
5. J. Gróh: Z. physik. Chem. 81 (1913) 695.
6. J. Fürst: Dissertation Szeged 1929.
7. H. Wieland: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 45 (1912) 488.
8. J. N. Brönsted: Z. physik. Chem. 115 (1925) 337.

Analytische Studien.

Von E. A. KOCSIS und R. HORVÁI.

1. *Umbelliferonessigsäures-Natrium als Fluoreszenzindikator.*

Die wässrige Lösung des Umbelliferonessigsäuren-Natriums fluoresziert schon bei Tageslicht in hellblauer Farbe. Im filtrierten ultravioletten Licht zeigt die wässrige Lösung eine lebhaft hellblaue Farbe, die auf Einwirkung von Lauge leuchtend wird und auf Zusatz von Säure erlischt. Auf Grund dieser Eigenschaft haben wir ihre Anwendbarkeit als Indikator geprüft.

Benutzt wurde das Praeparat der Firma Heyl et Co. Chem.-Fabrik, Abt. Bln. Oberschöneweide; von einer 0.2%-igen wässrigen Lösung wurden zu jeder Titration 5—6 Tropfen genommen. Die Titrationsen nahmen wir in nicht fluoreszierenden Glassgefäßen vor und beobachteten die Oberfläche der Lösung im verdunkelten Zimmer im Lichte einer Haitinger-Reichert'schen U. V.-Bogenlampe (1). Die zu messenden, sowie die als Massflüssigkeiten dienenden Laugen bzw. Säuren wurden nach den bekannten Methoden kontrolliert (2).

Die mit dem Indikator versetzte Säurelösung zeigt unter der Lampe bis zum Äquivalenzpunkt keine Fluoreszenz. In der Nähe des Äquivalenzpunktes nimmt sie eine blaulichgraue, kaum bemerkbare Tönung an, welche im Äquivalenzpunkte plötzlich und sehr scharf in eine leuchtend hellblaue Farbe überschlägt. Unter Zugabe weiterer Lauge tritt keine Veränderung ein.

Die mit dem Indikator versehene Laugenlösung fluoresziert unter der Lampe bis zur Erreichung des Äquivalenzpunktes in hellblauer Farbe, die im Äquivalenzpunkt plötzlich und scharf erlischt, d. h. in eine kaum beobachtbare, etwas blaulichgraue Tönung übergeht. Bei Zugabe weiterer Säure

tritt keine Veränderung ein. Die Versuchsergebnisse zeigt die Tab. 1.

Tabelle 1.

Ansatz 0,1 n-HCl cm ³	Verbrauchte 0,1 n-KOH cm ³	Ansatz 0,1 n-KOH cm ³	Verbrauchte 0,1 n-HCl cm ³
20	25,54	20	15,30
20	25,57	20	15,26
20	25,56	20	15,28
20	25,58	20	15,26
20	25,54	20	15,27

Titriert man in Gegenwart von Phenolphthalein, so entsprechen 20 cm³ 0,1 n-HCl 25,54 cm³ 0,1 n-KOH bzw. 20 cm³ 0,1 n-KOH 15,27 cm³ 0,1 n-HCl.

Die Übereinstimmung der Werte untereinander, sowie in Gegenwart von Phenolphthalein ist also eine gute. Da sich in den mit Hilfe von Phenolphthalein und dem neuen Fluoreszenzindikator bestimmten Titerwerten eine vollkommene Übereinstimmung zeigt, ist es anzunehmen, dass das Umschlaggebiet bei letzterem — ebenso wie beim Phenolphthalein — dem p_H-Intervall 8,0—9,8 entspricht.

Wir haben Messungen auch mit anderen Mineralsäuren vorgenommen. Die dabei erhaltenen Werte entsprechen den mit Phenolphthalein erhaltenen; von ihrer Mitteilung sehen wir wegen Raumersparnis ab.

Das Umbelliferonessigsäure-Natrium ist also als Indikator zur Titration im filtrierten ultravioletten Licht in allen jenen Fällen zu empfehlen, wo die Titration bei Tageslicht in Gegenwart von Phenolphthalein nicht möglich ist. Insbesondere gilt dies für solche farbige Lösungen, in denen der vorhandene gefärbte Stoff die Fluoreszenz des Indikators in keiner Weise beeinflusst.

2. o-Phenylendiamin als Indikator.

Die wässrige Lösung des o-Phenylendiamins ist von gelber Farbe, die auf Zusatz von Lauge in helles Grüngelb, auf Einwirkung von Säure in orangegelb übergeht. Infolge dieser Eigenschaft haben wir ihre Verwendbarkeit als Indikator untersucht.

Hiezu benützten wir die 0,2% wässrige Lösung des

o-Phenylendiamins der Fa. E. Merck Darmstadt, Artikel No. 7242, wovon wir zu jeder Titration 20—25 Tropfen nahmen.

Bei der Titration von Lauge mit einer Säure in Gegenwart von o-Phenylendiamin fanden wir im Äquivalenzpunkt einen scharfen Übergang in eine Orangefarbe, der genau zu beobachten ist. Dagegen kann man o-Phenylendiamin als Indikator bei der Titration von Säure mit einer Lauge nur im Notfalle benützen, weil der Übergang in ein sehr helles Grünblau erfolgt und infolge des sehr geringen Farbenunterschiedes nur schwer zu beobachten ist. Als zu titrierende Lauge wurde 0,1 n-NaOH-Lösung, als Massflüssigkeit eine 0,1 n-Lösung der verschiedenen Mineralsäuren benutzt, die nach bekannten Methoden kontrolliert wurden (2). Die Versuchsergebnisse zeigt die Tab. 2.

Tabelle 2.

Ansatz 0,1 n-NaOH cm ³	Verbrauchte 0,1 n-HCl cm ³
20	19,90
20	19,92
20	19,90
20	19,91
20	19,92

Titriert man in Gegenwart von Methylorange, so entsprechen 20 cm³ 0,1 n-NaOH 19,92 cm³ 0,1 n-HCl.

Da die Resultate untereinander, wie auch mit denen mit Methylorange erhaltenen gut übereinstimmen, so ist anzunehmen, dass das p_H-Intervall des Umschlaggebietes bei o-Phenylendiamin demjenigen vom Methylorange ähnlich ist und etwa 3,1—4,4 beträgt. Wir erhielten mit anderen Mineralsäuren die gleichen Resultate, von ihrer Mittelilung sehen wir wegen Raumersparnis ab. o-Phenylendiamin ist demnach als Indikator für Laugemessungen im Gebiete der Methylorange brauchbar, die Titration ist aber infolge der hellen Farbe des o-Phenylendiamins vorteilhafter bei Tageslicht vorzunehmen.

Wir haben auch die kleinen grünen bzw. nadelförmigen rotbraunen Kristalle der Kupferverbindungen des o-Phenylendiamins untersucht. Die rotbraune Verbindung verhält sich in 0,2% alkoholischer Lösung genau gleich, wie die wässrige Lösung des o-Phenylendiamins, während die grünfarbige Verbindung als Indikator nicht brauchbar ist.

erhalten. Nur die Expositionszeit verlängert etwas (mit ca. 10%) die Ultrarotabsorption des Wassers.

Die Aufstellung des Apparates betreffend verweise ich auf eine frühere Arbeit von Kiss und Gerendás (4). Die Küvette mit der Filterlösung wurde nach der Mattscheibe gelegt. Bei den bis $750\text{ m}\mu$ reichenden Aufnahmen wurde das Spektrograph in der Stellung für Aufnahmen im Sichtbaren gelassen, nur wurde das Ablenkungsokular von Zeiss vorgelegt. Bei zwischen $750\text{--}900\text{ m}\mu$ gemachten Aufnahmen wurde das Spektrograph um 7 cm in der Richtung des ultravioletten Spektrums verstellt.

Es wurden Agfa Infrarot „Hart“ Platten benützt. Beim Benützen der Glasoptik des Spektrographen mit einer Quarzwendellampe (belastet bei 25 Volt mit $6,5\text{ Amper}$) bei einer Expositionszeit von 8 bis 15 Minuten geben die Platten „Hart 700“, „Hart 750“, „Hart 800“ und „Hart 850“ zwischen $640\text{--}750$, $700\text{--}750$, $700\text{--}800$, $720\text{--}850$ und $790\text{--}900\text{ m}\mu$ bei normaler Entwicklung eine entsprechende Schwärzung.

Die Platten wurden nach den Agfa-Vorschriften (2, 5) mit ammoniakalischer Sodalösung hypersensibilisiert. Nach der Sensibilisierung wurden die Platten zur Trocknung in Methanol gebadet und im Luftstrom eines Ventilators, bzw. in einem, mit Chlorkalzium gefüllten Exsikkator getrocknet. Durch Hypersensibilisierung kann die Zeit der Exposition (ohne Änderung des Empfindlichkeitsgebietes) auf $5\text{--}10$ Minuten herabgedrückt werden. Die kostspieligere Sensibilisierung mit Silberwolframat (6) gibt keine Vorzüge.

Die Platten wurden mit Metol-Hydrochinon-Entwickler entwickelt. Zur Dunkelkammerbeleuchtung (nach der zweiten Minute der Entwicklung) diente das Licht einer 15 Dekalu -men Birne, welches durch eine 8 cm dicke Lösung von $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ filtriert wurde (7).

Als Vergleichsskala diente die Wellenlängeskala von Zeiss für das sichtbare Gebiet. Da die Justierung der Skala mit der Argonlampe gewisse Schwierigkeiten bietet, wurde ein mit $\text{He} + \text{Hg}$ gefülltes Geisslerrohr benützt. Ohne Filter konnte die Linie $706,5\text{ m}\mu$ der ersten, bzw. die Linien $366,5$, $368,9$, $402,6$ und $404,7\text{ m}\mu$ des zweiten Spektrums gut benützt werden. Zur Berechnung der Wellenlänge diente Formel 2.

Zur Kontrolle wurde die Extinktionskurve einer 0,1 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Lösung ausgemessen (8). Die gewonnenen Daten stimmen mit diesen von Ley (9) gut überein. Zwischen 660—720 $\text{m}\mu$ wurde die Kontrolle mit einem König-Martens Spektralphotometer durchgeführt.

Von den derweise aufgenommenen Extinktionskurven wird an einer anderen Stelle berichtet.

Herrn Prof. Kiss danke ich herzlich für die Überlassung der Platten, der Mittel seines Institutes und für sein reges Interesse an dieser Arbeit.

Szeged, April 1940.

Literatur.

1. W. Dieterle und O. Rieser: Z. wiss. Phot. 36. (1937) 68.
2. H. K. Weichmann: Veröff. Agfa Bd. IV. (1937) 83.
3. F. Weigert: Optische Methoden d. Chemie. Akad. Verl. Ges., Leipzig 1927, 64.
4. Kiss Á. und Gerendás M.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4. (1935) 272; 5. (1937) 153.
5. Gebrauchsanweisung für Agfa Infrarotplatten.
6. K. Schmieschek: Deutsch. Versuchsanst. f. Luftfahrt Jahrbuch 1930, 509.
7. F. Lieber: Photogr. Ind. 1933. 1063, ref. Phot. Korrespondenz 70. (1934) 13.
8. Hegedüs I.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 7. (1939) 7.
9. H. Ley: Z. anorg. allg. Chem. 173. (1928) 287.

Magy. Kir Ferenc József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen
Vegytani Intézete Szeged.

Igazgató: Dr. KISS ÁRPÁD egyetemi tanár.

A kinetikai sóhatás rendellenességei.

Írta: LICHTNECKERT ERZSÉBET.

Bevezetés.

Oldatokban lejátszódó ionreakciók quantitativ leírása az utóbbi időben Brönsted (1) és Bjerrum (2) megfontolásai alapján lehetséges. Nemcsak ionreakciók mechanizmusát, hanem a katalytikus hatásokat, de főleg neutrális sóknak a reactionsebességre gyakorolt hatását sikerült a Brönsted-féle elmélet alapján megmagyarázni.

Brönsted szerint (1) egy bimolekuláris ionreakció sebességét a:

$$dc/dt = k c_A c_B f_A f_B / f_{AB} = k c_A c_B F \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

egyenlet adja meg, ahol k a Brönsted-féle reactionsebességi állandó, c_A és c_B az A, ill. B ionok concentratioja, f_A f_B illetőleg f_{AB} pedig az A és B ionok, illetőleg az AB criticus complex aktivitási tényezője.

Brönsted egyenlete a reactionsebesség classicus egyenletétől:

$$dc/dt = k c_A c_B \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2.$$

a kineticus aktivitási tényezőben:

$$f_A f_B / f_{AB} = F \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

különbözik.

A Debye-Hückel (3) féle elmélet értelmében híg oldatokban:

$$-\log f = A n^2 \sqrt{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

ahol n az ion töltésszáma, μ az ionerősség Lewis és Randall (4) szerint, A pedig egy számfactor.

Az 1. és 4. sz. egyenlet alapján:

$$\log k = \log h + z_A z_B B \sqrt{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5.$$

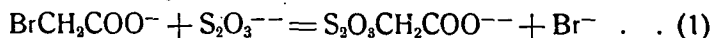
ahol h a Brönsted-féle állandó, azaz a reactionsebességi állandó

értéke nulla ionerősség mellett, B egy szám, z_A és z_B a reagáló ionoknak előjellel vett töltésszáma, k pedig a reactionsebességi állandó μ ionerősség mellett.

Az 5. sz. egyenlet megadja a neutrális sóhatás előjelét és nagyságát. Ha z_A és z_B előjele azonos; a második tag pozitív és k értéke az ionerősség növelésével nő. Ez esetben pozitív sóhatásról beszélünk. Ha a reagáló ionok töltése ellenkező előjelű, a $z_A z_B$ szorzat negatív, tehát a reactionsebességi állandó értéke az ionerősség növelésével csökken. Ez a negatív sóhatás. Mindkét esetben a változás nagyságát, mint az ionerősség függvényét quantitative megadja az 5. sz. egyenlet.

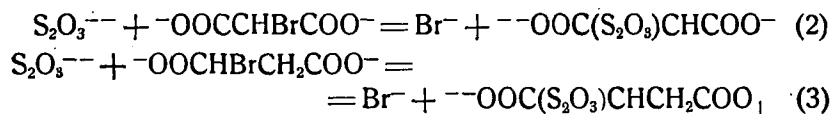
Az eddigi vizsgálatok szerint, főleg híg oldatokban, igen jó megegyezés van a talált és számított k értékek között. (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16). Töményebb oldatoknál mutatkozó eltérések részben a Debye-Hückel-féle egyenlet érvénytelenségére, részben egyes ionok specifikus hatására vezethetők vissza (5, 6, 17, 18, 19, 20, 21).

La Mer és Fessenden (19) szerint a monobromacetat és thiosulfat ion reakciójánál:



csak K és Na ionok jelenlétében érvényes a Brönsted-féle összefüggés, míg két-, (Ca, Mg, Ba) de főleg háromvegyértékű (La) ionok esetén igen nagy eltérés észlelhető a talált és számított k értékek között. Ezenkívül a különböző kétvegyértékű ionok hatása is lényegesen eltér. Neutrális sók hatása egészen híg oldatokban sem követi a Brönsted-féle egyenletet.

Hasonló eltéréseket észleltek Bedford, Mason és Morrell (22) brommalonsav és thiosulfat, továbbá bromborostyánkősav és thiosulfat ionok reakciója esetén:



Acetyloxysavak lúgos elszappanosítását a Brönsted-féle elmélet szempontjából híg oldatokban Na ionok jelenlétében először La Mer és Greenspan (23) tanulmányozták. Szerintük még híg oldatokban sem érvényes az 5. sz. egyenlet. Kilpatrick (24) La Mer és Greenspan eredményeit a Debye-Hückel-féle bővített egyenlettel átszámolva, jó megegyezést kapott.

Kiss és Kukai (25) az acetylglükolsav lúgos elszappanosítását tették beható vizsgálat tárgyává.

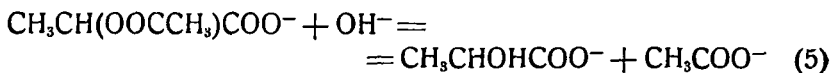


eredményeik szerint az egyértékű Li, Na és K ionok jelenlétében $\mu = 0.03$ -ig a Brönsted-Debye-Hückel-féle egyenlet érvényes. A nagyobb ionerősségnél fellépő eltérések eltűnnek, ha a Brönsted-Debye-Hückel-féle bővített egyenlettel számolunk. De még $\mu = 0.0014$ esetén is Li, K és Na specifikusan befolyásolják a reactiót. Ha Ba, Ca, Sr ionok vannak jelen, a Brönsted-Debye-Hückel-féle egyenlet teljesen felmondja a szolgálatot. Szerintük a specifikus ionhatás miatt a Brönsted-Debye-Hückel-féle egyenletet nem lehet alkalmazni olyan oldatokra, amelyek különböző kationokat tartalmaznak.

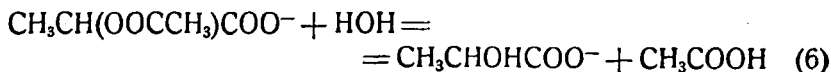
Ezekből a vizsgálatokból az látszik, hogy a Brönsted-féle egyenlet nagyméretű ionok reactionnál mondja fel a szolgálatot. Felmerült az a gondolat, hogy a ható ionok térbeli elrendeződéséből ered a zavaró hatás. Az eltérések okának megvilágításához szükségesnek látszik a vizsgálatoknak hasonló szerkezetű ionok reactionra való kiterjesztése. Ecélből az α -acetoxypropionsav lúgos elszappanosításánál fellépő neutrális sóhatást tanulmányoztam oly híg oldatokban, amelyekre vonatkozólag a Debye-Hückel-féle közelítő egyenlet felhasználható.

A reactio mechanizmusa.

Az α -acetoxypropionsav lúgos elszappanosítása:

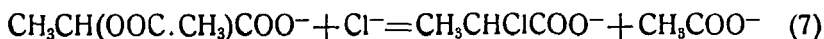


Kiss és Kukai (26) szerint tisztán bimolecularisan lefolyó reactio. Szerintük az α -acetoxypropionsavnak vízmolekulákkal történő elszappanosítása:



olyan lassan folyik le, hogy az általuk használt concentratiookban és hőmérsékleten, amely kísérleti viszonyok mellett én is dolgoztam, ez a folyamat az (5.) sz. reactiót nem befolyásolja. Neutrális sók hozzáadása, ill. különböző ionok jelenléte

a reactio mechanizmusát nem befolyásolja. Töményebb chlorid-oldatokban a reactionsebességi állandó a reactio előrehaladásával csökken. Ezt chlorpropionat képződésével magyarázzák:



Az α -acetoxypropionsavat Bertram és Anschütz (27) előírása szerint készítettem. A friss tejsavat egy hétig vacuum exsiccatorban tartottam CaCl_2 fölött és ekkor végeztem az acetylezést acetylchloriddal. A keletkezett nyersterméket 4 mm Hg nyomás mellett többször átdesztilláltam. Az analysisek tanúsága szerint az anyag 97—98%-os volt. A kísérleteimhez használt acetylglycolsavat Varga J. készítette.

A használt lúgok és sók Merck és Schering-Kahlbaum-féle pro anal. és puriss. készítmények voltak, amelyek tisztaságáról meggyőződtem. Minden oldat készítéséhez lúgos permangatról kétszer átdestillált, kiforralt vizet használtam.

Összes kísérleteimnél az α -acetoxypropionat és a hydroxyl ionok concentratioja aequivalens volt. Az elegy készítésekor a lemért α -acetoxypropionsavból készített oldatot pontosan megtitráltam a kísérlethez használandó lúgoldattal és a fogyasztott mennyiséggel egyenlő további lúgoldat hozzákeverésével indítottam meg a reactiót. Kísérleteimet $25 \pm 0.03^\circ \text{C}$ hőmérsékleten végeztem. A nulla időt az első próba kivételétől számítottam. A reactió edény kétfuratú gummidugóval ellátott jénai üveglombik volt. Egyik furatába natronmeszes csövet helyeztem, a másik szolgált a próbák kivételére. Ezt a nyílást kísérlet közben elzárva tartottam.

A kísérleti adatok kiszámítása.

A reactionsebességi állandó értékét a

$$k = x/t(a-x)a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

egyenlet alapján számítottam ki, ahol k a reactionsebességi állandó, t az első próba kivételétől számított idő percekben, a az α -acetoxypropionsav moláris kezdeti concentratioja, x pedig a t idő alatt átalakult anyag mennyisége. Mivel az első próba titrálási adata hibás lehet, nemcsak az első, hanem a második próba titerét véve kezdeti concentratioinak, kiszámí-

1. sz. táblázat (folytatás).

t perc	a-x	k	t perc	a-x	k
a = b = 0,0100 mol, Ca ⁺⁺			a = b = 0,0150 mol, Sr ⁺⁺		
0	0,01009	—	0	0,01105	—
5	0,00929	1,71	21	0,00849	1,300
9	0,00873	1,71	65	0,00569	1,311
23	0,00719	1,73	106	0,00436	1,309
36	0,00624	1,70	147	0,00355	1,300
k. é. = 1,71			k. é. = 1,305		

A Brönsted-Debye-Hückel-féle egyenlet érvényességét kétféle módszerrel vizsgálhatjuk.

a) A hatóanyagok azonos relatív concentratioja mellett meghatározzuk a sebességi állandó értékét különböző ionerősség mellett. Azonos előjelű reagáló ionok esetén, mint a jelen reactionál is, csak egyfajta idegen ion van jelen az oldatban. Így tisztán kapjuk ennek az ionnak a reactio sebességére gyakorolt hatását.

b) A hatóanyagok azonos concentratioja mellett különböző neutralis sókat adunk a reactioelegyhez. Amennyiben több idegen ion van jelen, az eredmények értelmezése nehezebb.

a) *Egyetlen idegen ion befolyása a reactio sebességére.*

Ezen csoportba tartozó kísérletek eredményei a 2 sz. táblázatban találhatók.

2 sz. táblázat.

a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h	a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h
Na ⁺				Li ⁺			
0,0250	0,2236	0,845	0,505	0,0150	0,1732	0,635	0,426
0,0200	0,2000	0,854	0,537	0,0100	0,1413	0,616	0,445
0,0150	0,1732	0,800	0,537	0,0075	0,1225	0,587	0,443
0,0100	0,1413	0,779	0,563	0,0050	0,1000	0,575	0,457
0,0075	0,1225	0,755	0,569	0,0030	0,0775	0,533	0,446
0,0050	0,1000	0,699	0,555	0,0020	0,0633	0,513	0,443
0,0030	0,0775	0,661	0,553	0,0012	0,0490	0,502	0,448
0,0023	0,0678	0,652	0,558				
0,0020	0,0633	0,641	0,554				
0,0012	0,0490	0,601	0,537				

A kísérleti adatok áttekintésének megkönnyítésére log k értékeit $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvittem. A Brönsted-Debye-

2. sz. táblázat (folytatás).

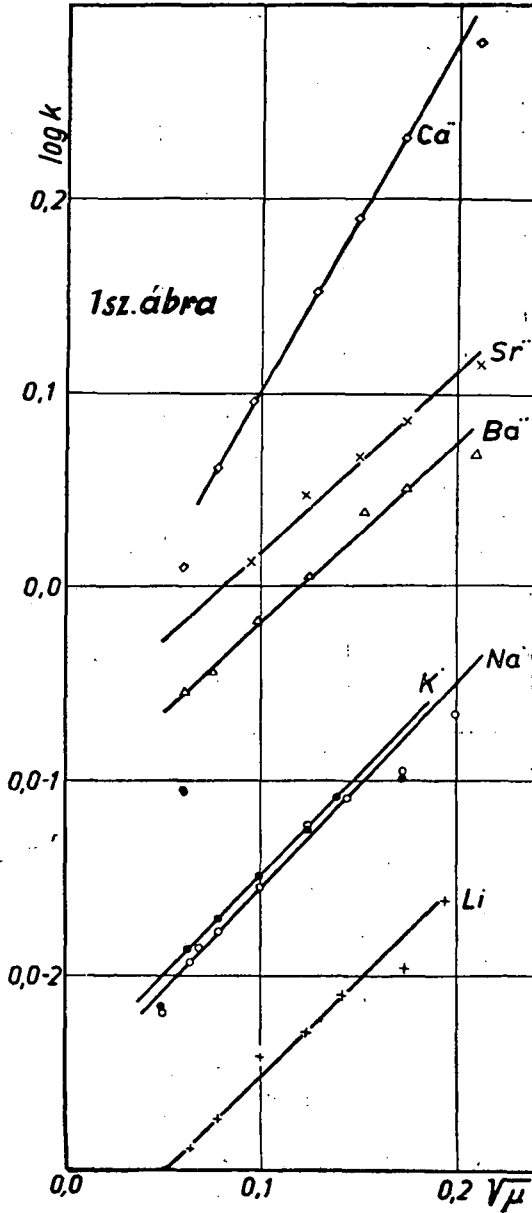
a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h	a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h
K ⁺				Ba ⁺⁺			
0,0150	0,1732	0,794	0,533	0,0150	0,2120	1,180	0,724
0,0100	0,1413	0,770	0,556	0,0100	0,1730	1,123	0,753
0,0075	0,1225	0,741	0,559	0,0075	0,1500	1,091	0,772
0,0050	0,1000	0,707	0,562	0,0050	0,1225	1,015	0,766
0,0030	0,0775	0,677	0,566	0,0030	0,0949	0,934	0,767
0,0020	0,0633	0,649	0,561	0,0020	0,0776	0,902	0,754
0,0012	0,0490	0,604	0,540	0,0012	0,0600	0,875	0,762
Sr ⁺⁺				Ca ⁺⁺			
0,0150	0,2120	1,305	0,801	0,0150	0,2120	1,903	1,17
0,0100	0,1730	1,224	0,822	0,0100	0,1730	1,710	1,15
0,0075	0,1500	1,176	0,833	0,0075	0,1500	1,600	1,13
0,0050	0,1225	1,124	0,848	0,0050	0,1225	1,436	1,08
0,0030	0,0949	1,032	0,829	0,0030	0,0949	1,260	1,01
				0,0020	0,0776	1,194	1,00
				0,0012	0,0600	1,030	0,90

Hückel-féle 5 sz. egyenlet érvényessége esetén k értékeinek bármely ion esetére ugyanazon egyenesre kell esniök. Az egyenes hajlásszöge elméletileg a 8 sz. egyenlet által megadott (0,964) érték. Amint az 1 sz. ábrából látható, a Li, Na, K, Ba és Sr ionok jelenlétében az egyenesek hajlásszöge megfelel a theoreticus értéknek. Ugyanezt bizonyítják a 2 sz. táblázat adatai is, amennyiben h értéke ugyanazon ionra nézve állandó. Ca ion esetén a hajlásszög eltérő, h értéke az ionerősséggel nő. Ez a calcium ionok katalyticus hatásával lenne magyarázható.

Különböző ionok esetén h az elméletitől eltérően, különböző értékű. Így a vizsgált ionoknak individualis hatásuk van a reactio sebességére. Amennyiben k minden ionnál azonos értékű lenne $\mu = 0$ esetén, úgy a görbéknek az általam mértéknél kisebb concentratiokhoz tartozó része, egy közös pontban futna össze. Így e területen szükségszerűen a theoreticus-tól nagymértékben elütő lenne a görbék lefutása. Sajnos, ilyen kis concentratiok mellett pontos méréseket nem tudtam végezni.

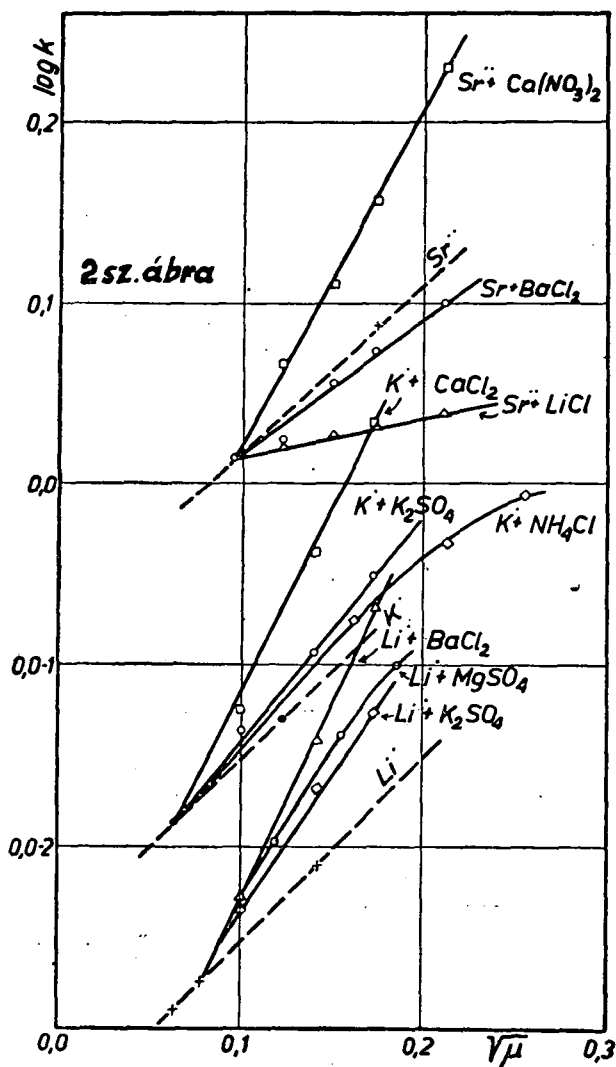
La Mer és Fessenden (19) szerint a monobromacetát és thiosulfát ion reactiojánál K és Na ionok esetén kis concentratiokban a $\log k - \sqrt{\mu}$ egyenesek hajlásszöge a theoreticus

értékeknek megfelelő, míg két- és háromvegyértékű ionok ese-



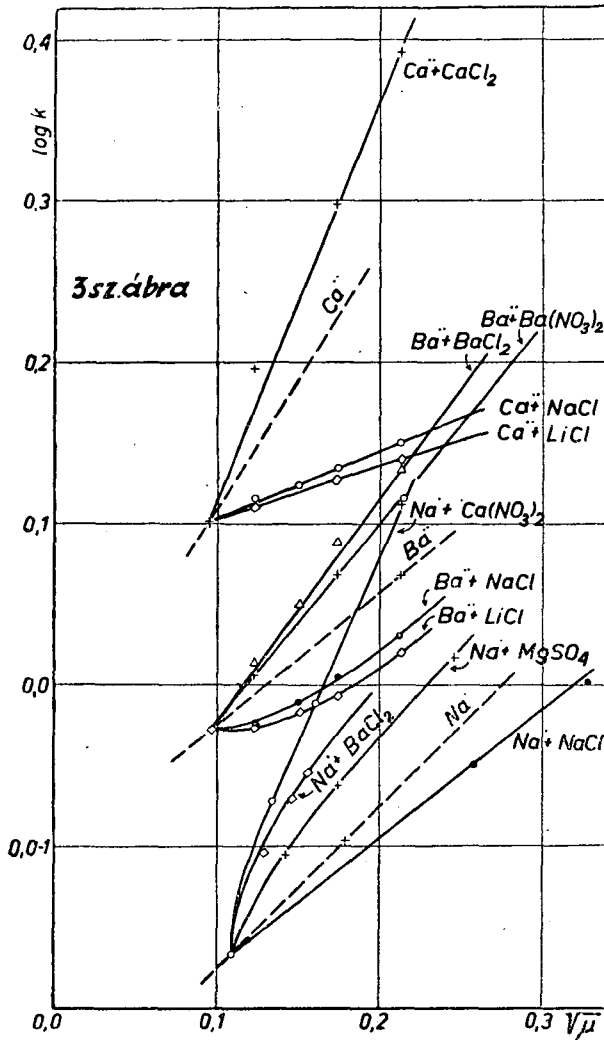
tében a $\log k - \sqrt{V\mu}$ görbék az előbbi egyenesek fölött helyezkednek el. La Mer és Fessenden K és Na ion esetén kapott

egyeneseket extrapolálták 0 ionerősségre. Feltételezik, hogy innen indul ki a többi ion jelenlétében kapott görbe is, tehát h értéke azonos lenne.



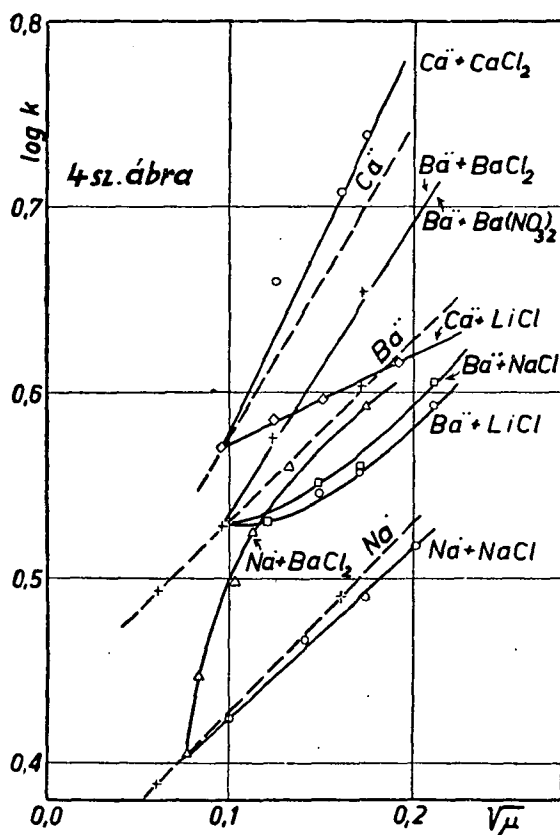
K és Na ionok jelenlétében én is azonos eredményeket kaptam. A Li-ál végzett kísérleteim eredményei azonban nagyon kétségesé teszik az extrapolatio útján nyert h értékének a helyességét.

Az acetylglýcolsav elszáppanosításánál Kiss és Kukai (25) azt találták, hogy Li ion jelenlétében a k értékei alatta maradnak a K és Na ionok jelenlétében nyert értékeknek.



Ha K és Na ionok jelenlétében nyert egyenesek extrapolálása révén kapjuk h helyes értékét, úgy Li ionok esetén a $\log k - \sqrt{V_\mu}$ görbe csak úgy indulhat ki e pontból, ha igen kis ionerősségnél k értéke növekedne az ionerősséggel. Ez azon-

ban éles ellentétben lenne a Brönsted-féle elmélettel. Amennyiben a Li ionokhoz tartozó $\log k - \sqrt{\mu}$ egyenes extrapolálása révén kaphatjuk a valódi h értékét, úgy a használnál kisebb koncentraciók mellett, amikor is az egyenlet érvényessége leginkább várható, a K és Na ionok esetén a theoreticustól eltérő lenne az egyenesek hajlásszöge. Nyilvánvaló, hogy nem lehet



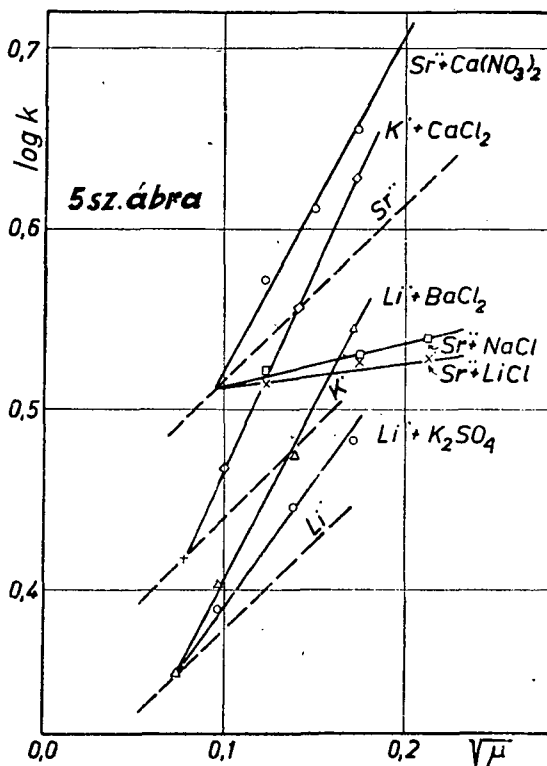
egyik vizsgált ionról sem felvenni, hogy viselkedése pontosan megfelel a Brönsted-féle elméletnek.

Saját kísérleti eredményeimet Kiss és Kukai (25) eredményeivel egybevetve, meglepő az ionhatások hasonlósága. Az egyes ionok esetében nyert egyenesek hajlásszöge az egyenesek relatív elhelyezkedésével azonos. Így a Brönsted-féle elmélettől való eltéréseket okozó zavaró tényezők jelen

vannak úgy az acetylgycolsav, mint az α -acetoxypropionsav lúgos elszappanosításánál.

b) *Neutralis sók hatása a reactio sebességére.*

Neutralis só hatásának tanulmányozásakor az α -acetoxypropionsav és hydroxyl ion concentratioja állandó (0.0030



mol) volt. Az ionerősséget a különböző concentratióban a reactioelegyhez hozzáadott neutralis sóval változtattam. Ezeknél a kísérleteknél a sóhatás valamivel bonyolultabb, mert két, sőt három, a reactioban részt nem vevő ion hatása összegeződik. (3 sz. táblázat.) A $\log k$ és $\sqrt{\mu}$ -vel megadott görbék a 2 és 3 sz. ábrán láthatók. Összehasonlítás megkönnyítése céljából Kiss és Kukai (25) adatait kiegészítettem néhány méréssel (4 sz. táblázat). A neutralis só hozzáadása nélkül végzett

3 sz. táblázat.

Só	\bar{V}_μ	k	h
Li ⁺ = 0,0060 mol, Só = K ₂ SO ₄			
—	0,0775	0,533	0,4459
0,00133	0,0999	0,581	0,4616
0,00466	0,1414	0,679	0,4903
0,00800	0,1732	0,747	0,5013

Li ⁺ = 0,0060 mol, Só = BaCl ₂			
—	0,0775	0,533	0,4459
0,00133	0,0968	0,591	0,4729
0,00466	0,1390	0,721	0,5235
0,00800	0,1710	0,852	0,5747

Li ⁺ = 0,0060 mol, Só = MgSO ₄			
—	0,0775	0,533	0,4459
0,00200	0,1183	0,634	0,4828
0,00450	0,1549	0,725	0,5075
0,00700	0,1844	0,793	0,5186

K ⁺ = 0,0060 mol, Só = K ₂ SO ₄			
—	0,0775	0,677	0,5638
0,00133	0,0999	0,728	0,5784
0,00466	0,1414	0,804	0,5805
0,00800	0,1732	1,074	0,5959

K ⁺ = 0,0060 mol, Só = CaCl ₂			
—	0,0775	0,677	0,5638
0,00133	0,0999	0,749	0,5951
0,00466	0,1414	0,914	0,6601
0,00800	0,1732	1,074	0,7208

Ba ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só = LiCl			
—	0,0949	0,937	0,7536
0,0060	0,1225	0,939	0,7082
0,0135	0,1500	0,961	0,6803
0,0210	0,1730	0,982	0,6593
0,0360	0,2120	1,047	0,6426

Ba ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só NaCl			
—	0,0949	0,937	0,7536
0,0060	0,1225	0,944	0,7120
0,0135	0,1500	0,975	0,6903
0,0210	0,1730	1,013	0,6795
0,0360	0,2120	1,074	0,6592

Só	\bar{V}_μ	k	h
Na ⁺ = 0,0060 mol, Só = BaCl ₂			
—	0,1095	0,682	0,5300
0,0015	0,1284	0,787	0,5855
0,0030	0,1449	0,851	0,6096
0,0040	0,1549	0,883	0,6181
0,0080	0,1893	0,937	0,6059

Na ⁺ = 0,0060 mol, Só = NaCl			
—	0,1095	0,682	0,5300
0,0140	0,1612	0,733	0,5057
0,0340	0,2144	0,825	0,5035
0,0540	0,2569	0,895	0,4953
0,0940	0,3255	1,003	0,4740

Na ⁺ = 0,0060 mol, Só = MgSO ₄			
—	0,0775	0,682	0,5300
0,0020	0,1183	0,784	0,5977
0,0045	0,1549	0,866	0,6063
0,0070	0,1844	0,939	0,6141
0,0120	0,2323	1,039	0,6086

Na ⁺ = 0,0060 mol, Só = Ca(NO ₃) ₂			
—	0,1095	0,681	0,5300
0,0020	0,1342	0,850	0,6240
0,0045	0,1597	0,974	0,6743
0,0120	0,2145	1,306	0,7970

Ca ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só = NaCl			
—	0,0949	1,260	1,0120
0,00600	0,1225	1,307	0,9858
0,01350	0,1500	1,332	0,9430
0,0210	0,1730	1,362	0,8937
0,0360	0,2120	1,413	0,8673

Ca ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só = LiCl			
—	0,0949	1,260	1,0120
0,0060	0,1225	1,290	0,9762
0,0135	0,1500	1,304	0,9232
0,0210	0,1730	1,339	0,8990
0,0360	0,2120	1,382	0,8482

Ca ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só = CaCl ₂			
—	0,0949	1,260	1,012
0,0020	0,1225	1,568	1,183
0,0070	0,1730	1,981	1,330
0,0120	0,2120	2,460	1,510

4. sz. táblázat (folytatás).

Só	\bar{V}_μ	k	h	Só	\bar{V}_μ	k	h
Ba ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só BaCl ₂				Sr ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só = LiCl			
—	0,0949	0,937	0,7536	—	0,0949	1,032	0,8286
0,0020	0,1225	1,032	0,7783	0,0050	0,1225	1,046	0,7889
0,0045	0,1500	1,120	0,7929	0,0135	0,1500	1,063	0,7525
0,0070	0,1730	1,226	0,8232	0,0210	0,1730	1,074	0,7210
0,0120	0,2120	1,360	0,8347	0,0360	0,2120	1,093	0,6708
Ba ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só Ba(NO ₃) ₂				Sr ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só = BaCl ₂			
0,0020	0,1225	1,015	0,7655	—	0,0949	1,032	0,8285
—	0,0949	0,937	0,7536	0,0020	0,1225	1,057	0,7919
0,0070	0,1730	1,166	0,7829	0,0045	0,1500	1,136	0,8042
0,0120	0,2120	1,296	0,7955	0,0070	0,1730	1,185	0,7956
				0,0120	0,2120	1,269	0,7787
				Sr ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só = Ca(NO ₃) ₂			
				—	0,0949	1,032	0,8286
				0,0020	0,1225	1,164	0,8789
				0,0045	0,1500	1,288	0,9118
				0,0070	0,1730	1,434	0,9638
				0,0120	0,2120	1,696	1,6410

4 sz. táblázat.

Só	\bar{V}_μ	k	h	Só	\bar{V}_μ	k	h
Li ⁺ = 0,0060 mol, Só = BaCl ₂				K ⁺ = 0,0060 mol, Só = CaCl ₂			
—	0,0775	2,27	1,89	—	0,0775	2,63	2,20
0,00133	0,0968	2,53	2,02	0,00133	0,0999	2,93	2,33
0,00465	0,1390	2,99	2,17	0,00466	0,1414	3,57	2,58
0,00800	0,1710	3,50	2,36	0,00800	0,1732	4,24	2,85
Sr ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só = Ca(NO ₃) ₂				K ⁺ = 0,0060 mol, Só = NaCl			
—	0,0949	3,40	2,73	—	0,0775	2,63	2,20
0,0020	0,1225	3,73	2,81	0,0140	0,1410	2,78	2,21
0,0045	0,1500	4,09	2,90	0,0340	0,2000	2,99	1,89
0,0070	0,1730	4,51	3,03	0,0540	0,2450	3,26	1,85
Sr ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só = LiCl				Sr ⁺⁺ = 0,0030 mol, Só = NaCl			
—	0,0949	3,40	2,73	—	0,0949	3,40	2,73
0,0060	0,1225	3,26	2,46	0,0060	0,1225	3,33	2,05
0,0210	0,1730	3,36	2,26	0,0210	0,1730	3,39	2,28
0,0360	0,2120	3,38	2,08	0,0360	0,2120	3,47	2,13

kísérlettel meggyőződtem arról, hogy reproduálni tudom-e Kiss és Kukai adatait.

Kiss és Kukai adatait a 4 és 5 ábra tünteti fel. Ezekbe háromszöggel jelölve berajzoltam a 4 sz. táblázatban foglalt saját mérési eredményeimet is. A 3 és 4 sz. táblázatok és a 2—5 sz. ábrák alapján az acetyl-glycolsav és az α -acetoxypionsav lúgos elszappanosítására gyakorolt sóhatás, úgy qualitative, mint quantitative rendkívül hasonló.

Mindkét reactionál a neutralis sóknak kétirányú hatása észlelhető.

1. A Ba ionok jelenlétében nyert adatokból kiderül, hogy a BaCl_2 és $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mint neutralis sóval bevitt anion, igen kis mértékben változtatja meg a reactio sebességét. Tehát a neutralis só hatása nagyobb részben a kationoktól származik.

2. Két kation esetén a neutralis sóval bevitt kation igen kis mennyisége egészen egyénileg befolyásolja a reactionesebbségi állandó értékét. A Na-al végzett kísérlethez kis mennyiségben kétértékű kation pl. Ca^{++} hozzáadása esetén kapott görbe hajlásszöge felülmúlja a Ca^{++} görbét. A kétvegyértékű kationok jelenlétében végzett kísérletek esetén Li só hozzáadásakor az elméletinél (1,0) jóval kisebb (0,2—0,4) hajlásszögű görbéket kapunk. A kinetikai sóhatás ezen rendellenességeinek egyenlőre nehéz lenne a kielégítő magyarázatát megadni.

Mély tisztelettel és hálával mondok köszönetet e helyen is az intézet igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár Úrnak, aki állandó szíves útbaigazításaival és tanácsaival munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

Szeged, 1940. május hó.

Zusammenfassung.

Es wurde die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen α -Azetylpropionat und Hydroxylionen bei 25°C in stark verdünnten Lösungen gemessen. An Hand dieses Versuchsmaterials wurde gezeigt:

In Gegenwart von Li-, Na-, K-, Ba- und Sr-Ionen zwischen den Ionenstärken 0,003 und 0,045 ändert sich entsprechend der Erönsted-Debye-Hückel'schen Gleichung $\log k$ linear mit der Quadratwurzel der Ionenstärke der Lösung. Die Erönsted'sche Konstante fällt aber wegen der spezifischen

Ionenwirkung bei den einzelnen Kationen verschieden aus. In Gegenwart von Kalziumionen ist die Neigungstangente der $\log k - \sqrt{\mu}$ Gerade grösser als die theoretisch erwartete.

Die Neutralsalze beeinflussen die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ganz spezifisch.

Die Neutralsalzwirkung der besprochenen, bzw. der Azetylglycolat und Hydroxylionen-Reaktion weist grosse Ähnlichkeiten auf.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Irodalom.

1. J. N. Brönsted: Z. phys. Chem. 102, (1922) 169.
2. N. Bjerrum: Z. phys. Chem. 108, (1924) 82.
3. P. Debye és E. Hückel: Physik. Z. 21, (1920) 178.
4. G. N. Lewis és M. Randall: Journ. Amer. Chem. Soc. 43, (1921) 1112.
- Thermodynamik, 322 (1927). J. Springer.
5. Kiss A: Magyar Chem. Foly. 36, (1930) 49.
6. Kiss Á. és Bossányi I.: Magyar Chem. Foly. 37, (1931) 121.
7. H. F. Launer: Journ. Amer. Chem. Soc. 54, (1932) 2597.
8. Kiss Á és Vass P.: Z. anorg. allg. Chem. 206, (1932) 196.
9. Kiss Á. és Urmánczy A.: Z. anorg. allg. Chem. 213, (1933) 353.
10. A. W. Kappanna és H. W. Putwardhan: Journ. Indian Chem. Soc. 9, (1932) 379.
11. Kiss Á. és Kocsis E. A.: Acta chem. min. phys. Univ. Szegediensis 3, (1933) 50.
12. Kiss Á.: Magyar Chem. Foly. 39, (1933) 162.
13. Kiss Á. és Bossányi I.: Rec. Trav. Chim. Pays—Bas 53, (1934) 903
14. Kiss Á. és Bossányi I.: Acta chem. min. phys. Univ. Szegediensis 1, (1929) 59.
18. Kiss Á.: Z. anorg. allg. Chem. 198, (1931) 102.
19. V. K. La Mer és R. W. Fessenden: Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 2351.
20. Kiss Á.: Z. phys. Chem. 167, (1934) 354.
21. L. Smith és B. Olin: Z. phys. Chem. (A) 177, (1936) 131.
22. M. H. Bedford, R. B. Mason és C. E. Morell: Journ. Amer. Chem. Soc. 56, (1934) 208.
23. V. K. La Mer és J. Greenspan: Journ. Amer. Chem. Soc. 56, (1934) 1492.
24. M. Kilpatrick: Journ. Amer. Chem. Soc. 56, (1934) 2326.
25. Kiss Á. és Kukai R.: Rec. Trav. Chim. Pays—Bas. 54, (1937) 337.
26. Kiss Á. és Kukai R.: Acta Chem. min. phys. Univ. Szegediensis 5, (1936) 17.
27. B. Bertram és W. Anschütz.: Ber. deutsch. chem. Ges. 36, (1903) 466.

Berichtigung zu dem Aufsatz: „Kapillaranalytische Studien“ von Kocsis und Bakos.

Von BLASIUS BUGYI.

In dem, in dieser Zeitschrift unlängst erschienen Aufsatz (1) haben Herr Kocsis und Frl. Bakos eine verurteilende Kritik über die in meinen Artikel „Reinheitsprüfung der histologischen Farbstoffe“ (2) angegebene Arbeitsweise geäußert. Die von mir zur Reinheitsprüfung ausschließlich verwendete Methode ist in der mit Kiszely gemeinsam erschienenen Arbeit (3) bis in die Einzelheiten beschrieben. Wie ausführlich beschrieben wurde, haben wir das kapillaranalytische Verfahren von Platz und Neugebauer am genauesten verwendet, die Temperatur- und Wasserdampfverhältnisse in Rücksicht genommen und das „1. a.“ Streifen nicht nur beobachtet, sondern dessen Veränderungen bei verschiedenen Lösungsmitteln auch weitgehend bestimmt (4).

Demnach haben wir für histologische Orientierungszwecke eine recht vereinfachte Form der Platz-Neugebauerschen Kapillaranalyse angegeben. Durch den scheinbar nicht genügend präzisen Text wurden diese beiden Methoden von Herrn Kocsis und Frl. Bakos als eine genommen und so die vereinfachte Methode für chemisch-analytische Zwecke als fehlerhaft gefunden. Wir haben aber diese vereinfachte Methode ausschließlich zu histologischen Anforderungen ausgearbeitet und nur dazu geeignet gefunden. In unserer Arbeit betonten wir folgendes: „für chemische Zwecke ist diese Reinheitsprüfungsmethode nicht anwendbar, entspricht aber vollkommen den histologischen Anforderungen“. Demnach ist die verurteilende Kritik von Herrn Kocsis und Frl. Bakos auf ein bedauerndes Mißverständnis zurückzuführen.

Der Befund, daß beim Azoblau der Hollborn und Söhne Fabrik Herr Kocsis und Frl. Bakos mit ihrer Arbeitsweise eine Verunreinigung fanden, während ich beim Grübler'schen Azoblau „für histologische Zwecke“ mit der Platz-Neugebauer'schen Kapillaranalyse keine Verunreinigung nachwies, ist auf die Qualitäts- und Herkunftsunterschiede der Praeparate zurückzuführen. Irgendeine Folgerung betreffend die Anwendbarkeit der Methode ist daraus keineswegs zu schließen.

Literatur.

1. E. A. Kocsis und A. Bakos, Acta Chem. Min., Phys. Univ. Szeged. 7. (1939) 132.
2. B. Bugyi, Z. wiss. Mikroskopie und mikroskopische Technik. 55. (1938) 198.
3. G. Kiszely und B. Bugyi, Z. wiss. Mikroskopie und mikroskopische Technik. 55. (1938) 123, und Magyar Orvosi Archivum. 39. (1938) 480.
4. B. Bugyi, Kolloid-Ztschr. 84. (1938) 74.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef
Universität in Szeged.
Direktor: Prof. Á. v. KISS.

Bemerkungen zu dem Artikel von Bugyi: „Reinheitsprüfung der histologischen Farbstoffe“.

Von E. A. KOC SIS.

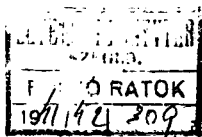
Die vereinfachte, von der üblichen Arbeitsweise (1) stark abweichende kapillaranalytische Methode von Bugyi (2) haben wir (3) aus dem Grunde beanstandet, da wir derweise gearbeitet fallweise (3) bei Azoblau keine reproduzierbaren Resultate erhalten haben. Nach den Resultaten der wiederholten und in verschiedenen Richtungen ergänzten Versuche ist die Ursache der Unreproduzierbarkeit darauf zurückzuführen, daß die Versuchsbedingungen Bugyi bei seiner Arbeitsweise nicht entsprechend genau fixiert hat (2). Da wir ein nach der üblichen Methode als verunreinigt befundenes Praeparat nach dem Verfahren von Bugyi abwechselnd rein, bzw. verunreinigt gefunden haben, halten wir seine Methode auch zur Reinheitsprüfung von histologischen Farbstoffen nicht für geeignet. So können wir seiner neuerdings (4) gegebenen Erklärungsweise nicht beistimmen.

Wir haben seine die Zone 1. a. betreffende Untersuchungen nicht beanstandet. Das Ziel unserer dies betreffenden Untersuchungen ist aus dem Texte unseres frühern Artikels (3) klar zu ersehen.

Leider war uns das von Eugyi benutzte Praeparat von Hollborn nicht zugänglich und so konnten wir es auf seine eventuelle Verunreinigungen nach der üblichen Arbeitsweise nicht untersuchen.

Literatur.

1. P. W. Danckwortt, Lumineszenz Analyse Afl. III. 1934. S. 22. und Afl. IV. 1940. S. 26.
2. B. Bugyi, Z. wiss. Mikroskopie u. mikroskopische Technik. 55. (1938) 198.
3. E. A. Kocsis und A. Bakos, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 7. (1939) 132.
4. B. Bugyi, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 7. (1940).



INDEX TOM. VII. FASC. 3.

VII. kötet 3. füzetének tartalomjegyzéke:

	Pag.
S. v. <i>Szentpétery</i> : Über den Pyroxenit von Szarvaskő. (Bükkgebirge, Ungarn.) Mit Tafeln IV—VIII. — — — — —	165—191
J. <i>Mezősi</i> : Petrologischer Aufbau der Umgebung von Rudabányácska und Károlyfalva westlich von Sátoraljaújhely — — — — —	192—203
Á. v. <i>Kiss</i> und A. <i>Urmánczy</i> : Über die Neutralsalzwirkung bei der Reaktion zwischen Acetaldehyd und Chlor — — — — —	204—213
E. A. <i>Kocsis</i> und R. <i>Horvai</i> : Analytische Studien — — — — —	214—217
I. <i>Hegedüs</i> : Zur photographischen Aufnahme der Extinktionskurven von Lösungen zwischen 600 und 1000 m μ — — — — —	217—219
<i>Lichtneckert Erzsébet</i> : A kinetikai sóhatás rendellenességei — — — — —	220—235
<i>Blasius Bugyi</i> : Berichtigung zu dem Aufsatz „Kapillarenanalytische Studien“ von Kocsis und Bakos — — — — —	236—237
E. A. <i>Kocsis</i> : Bemerkungen zu dem Arikel von Bugyi: „Reinheitsprüfung der histologischen Farbstoffe“. — — — — —	237—238

Az értekezések tartalmáért és nyelvezetéért a szerzők felelősek.
In Betreff des Inhaltes, der Übersetzung und der Schreibung der einzelnen Abhandlungen sind die Verfasser verantwortlich.

ELŐZŐ FÜZETEK TARTALOMJEGYZÉKE.

Inhaltsverzeichnis der früheren Hefte.

Tomus I. Fasc. 1: L. v. *Zombory*: Über die Bestimmung des Mercurio—Ions. E. A. *Kocsis*: Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe. S. v. *Szentpétery*: Gesteinstypen von Lillafüred (Tafel I.). v. E. *Lengyel*: Der genetische Zusammenhang zw. Graniten und Gneissen (Tafel II.) — — — — — P 5—

Tomus I. Fasc. 2: *Kiss-Bossányi*: Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen, v. E. *Lengyel*: 3. 4. 3'. 4'. 6'. — pentamethoxydiphenylmethan — 2 — carbonsäure Kristalle. S. v. *Szentpétery*: Eruptivserie in Savóstale bei Lillafüred (Tafel III.). v. E. *Lengyel*: Der Etnaausbruch im Jahre 1928 etc. (Tafel IV.). E. R. *Schmidt*: Die Eruptivgebiete bei Felsőpulya und Pálhegy (Tafel V.). *Széki-Lakos*: Synthese des 2. 4. 5. — Trimethoxyphenylalanins. P 6—

Tomus II. Fasc. 1: T. *Széki*: Studien in der Phtalidreihe. S. v. *Szentpétery*: Zur Petrologie des Lillafüreder Savóstales (Tafel I.). R. *Uzonyi*: Zur Petrographie des Börzsönyer Gebirges. v. E. *Lengyel*: Berichtigung — — — — — P 5—

Tomus II. Fasc. 2: *Haraszti József*: Az asaronsav származékai. S. v. *Szentpétery*: Quarzporphyr des Bagolyberges bei Lillafüred I. (Tafel II-III.). *Náray-Szabó István*: Szilikátok rendszere II. *Györffy István*: Magas-Tátiakavicscollectio. 1 ábrával. — — — — — P 6—

Tomus II. Fasc. 3: *Kovács-Oskolás Margit*: Egy új diketonról. S. v. *Szentpétery*: Daten zur Physiographie der Mesoeruptive einiger Hochgebirge. Á. v. *Kiss*: Über die Katalyse bei den Ionenreaktionen, I. Über die Katalyse der Persulfat-Jodionenreaktion durch Kobaltkomplexe. *Sükösd József*: Phenolokból és acetonból előállított új vegyületekről és származékairól. — — — — — P 5—

Tomus III. Fasc. 1—2: *Ifj. Vidacs Aladár*: Adatok a Kis-Fátra közettani ismeretéhez. (I. Tábla.). Á. v. *Kiss*: Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. *Lengyel-Finály-Szelényi*: Beiträge zur Petrographie der Hohen Tátra. (Tafel II.). Á. v. *Kiss*: Über die Neutralsalzwirkung bei der Hydrolyse des Essigsäurehydrids. S. v. *Szentpétery*: Diabasarten des Bükk-Ortásberges. (Tafel III-V.) — — — — — P 6—

Tomus III. Fasc. 3: *Kiss-Bossányi*: Monobromacetat- und Xanthogenationenreaktion. A. *Vidacs*: Quartz des roches de la Petite-Fátra. v. E. *Lengyel*: Die petrographischen Verhältnisse der Umgebung von Komlóska. (Taf. VII.) S. v. *Szentpétery*: Porphyritserie ober Hámor im Bükkgebirge. (Tafel VIII—IX.) P 5—

Tomus IV. Fasc. 1—2: *Paul Fröhlich*: Das Temperaturoptimum phosphoreszenzen des Fehérkö-Berges. (Taf. II—V.) *Kiss-Geszner*: Farbenänderungen der Kobaltosalze in Neutralsalzlösungen. *Kocsis-Pollák*: Beiträge zur Fajans'schen Titration. — — — — — P 9—

Tomus IV. Fasc. 3: *M. Szűcs*: Die petrographischen Verhältnisse von Dömös. (Taf. VI.) S. v. *Szentpétery*: Alkaliplagiophyreite aus dem Bükkgebirge. (Taf. VII-VIII.) v. E. *Lengyel*: Die petrographischen Verhältnisse von Tolcsva und Komlóska. (Taf. IX.) *Katona Emil*: Neutrális sóknak egyszerű részök absorptios színképére gyakorolt hatásáról. E. A. *Kocsis*: Beiträge zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse. E. A. *Kocsis*: Beiträge zur Fajans'schen Massanalyse. A. *Urmánczy*: Über den Mechanismus der Dialyse. *Bruckner-Vinkler*: Über Asaronsäureanhydrid. Á. v. *Kiss*: Farbenänderungen von Nickelsalzen. *Kiss-Gerendás*: Feststellung der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen — — — P 9—

Tomus V. Fasc. 1—2: S. v. *Szentpétery*: Professor Dr. Julius von Szádeczky-Kardoss. 1860—1935. (Tafel I.) *Kiss-Bossányi*: Über den Mechanismus der Monobrom-acetat- und Hydroxylionreaktion. *Kiss-Kukai*: Acetilpropionat- und Hydroxylionreaktion. S. v. *Szentpétery*: Stratovulkanischer Teil des Szentistvánberges etc. (Tafel II-IV.) *Thury Géza*: Gázok oldékonysága víz-nemelektrolit elegyekben. E. A. *Kocsis*: Beiträge zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse. — P 7—

Tomus V. Fasc. 3: *Kiss-Gerendás*: Phot. Aufnahme der Absorptionsspektren etc. v. E. *Lengyel*: Die petrogr. Verhältn. d. Gebietes zw. Komlóska—Ujhuta—Makkoshotyka. *Kocsis-Kulcsár*: Beitr. z. Fajans'schen Massanalyse. 2. *M. Szűcs*: Basalte von Kis-Sitke und Gércse. *Faragó K.*: Az ólom és ezüst normalpotenciája. *Gyulai L.*: Hőmérséklet hatása cobalto- és nikkelsók absorptios színképére — — — — — P 4—

Tomus VI. Fasc. 1: *Fodor G.*: Arylecetsavak és spasmodikus isochinolin származékok új synthesise. *Bugyi B.*: A sexuális hormonok elnyelési színképéről. S. v. *Szentpétery*: Titanomagnetit-haltige Gesteine der Vaskapugegend etc. (Tafel I-VII.). Á. v. *Kiss*: Zur Analyse der Extinktionskurven von Lösungen. *Czeglédy D.*: Cobaltkomplexe vizes oldatainak elnyelési színképéről. P 7—

Tomus VI. Fasc. 2—3: *Bruckner-Krámli-Winkler*: Über die elektrolytische Reduktion der Nitrogruppe. *Mezősi J.*: A sátorlajaujhelyi hegycsoport közettani viszonyai. (Villa. tábla.). S. v. *Szentpétery*: Szarvaskőer Hornblendite m. ausf. Phys. (Tafel VIII-XI.). H. *Mischung*: Lichtabsorption der Gelatine-Farbstoffphosphoren (Taf. XII.). *Abraham J.*: A ferrisók elnyelési színképe etc. *Csokán P.*: Kobalt- és nickelrhodanid oldatok elnyelési színképéről. *Kiss-Urmánczy*: Löslichkeit des Chlors in wässrigen Salzlösungen. — — — — — P 6—

Tomus VII. Fasc. 1: *Szentpétery Zs.*: A Bükkhegység ultrabazitjai. Ultrabasite a. d. Bükkgebirge. *Hegedüs I.*: A nitration elnyelési színképének változásáról. Á. v. *Kiss*: Zur Katalyse der Komplexverbindungen. *Richter M.*: A cobaltchlorid elnyelési színképe szerves oldószerekben. — — — — — P 2—

Tomus VIII. Fasc. 2: *Szentpétery Zs.*: Savanyú telérokzetek. *M. Kedves*: Torsionswaage. *Fröhlich-Mischung*: Emission d. Gel. Farb. *L. Gombay*: Leitfähigkeit d. Gel. Farb. Á. v. *Kiss*: Kobaltosalzlösungen. *Kocsis-Bakos*: Kapillaranalytische St. *Hegedüs-Richter*: Extinktionskurve des 1—2, 5—6 Dibenzanthracens. *Bakos A.*: Azofestékek elnyelési színképéről. — — — — — P 5—